Aix Marseille 1972

N°d'ordre : A.O. 6755

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

U. E. R. de Chimie

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

par

Jacques REY
Maître-Assistant

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE ET THERMOCHIMIQUE DE QUELQUES COMPOSES TERNAIRES DU MONOSULFURE DE NICKEL

Soutenue le 14 Mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. L. CAPELLA — *Président*

M. LAFFITTE, R. STREIFF — *Examinateurs*

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0017

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PROVENCE

U. E. R. de Chimie

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

par

Jacques REY
Maître-Assistant

ETUDE CRISTALLOCHIMIQUE ET THERMOCHIMIQUE DE QUELQUES COMPOSES TERNAIRES DU MONOSULFURE DE NICKEL

Soutenue le 14 Mars 1972 devant la Commission d'Examen

MM. L. CAPELLA — *Président*

M. LAFFITTE, R. STREIFF — *Examinateurs*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE PROVENCE

U.E.R.Scientifiques

Président : F. BOREL

Secrétaire général : C.MOYNAULT

PROFESSEURS

MM	J.VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides.
	P.ROUARD	Physique générale
	P.DESNUELLE	Chimie biologique
	M.MERIGOUX	Physique industrielle
	C.FEHRENBACH	Astronomie
	A.FAVRE	Mécanique de l'atmosphère et météorologie
	A.GUILLEMONAT	Chimie industrielle
	G.CARPENI	Chimie
	Y.DOUCET	Physique
	J.M.SOURIAU	Méthodes mathématiques de la physique
	J.METZGER	Chimie
	L.FOURES	Mathematiques
	D.MALE	Physique
	G.BODIOU	Mathématiques appliquées
	M.NAUDET	Chimie des corps gras
	P.BOUSQUET	Physique

P.PESTEIL	Physique
P.CASAL	Mécanique rationnelle et appliquée
G.GOUVERNET	Géologie appliquée
A.VISCONTI	Physique théorique
A.BLANCHARD	Mathématiques générales
M.DUSSARDIER	Physiologie animale
M.PERROT	Physique
P.QUEZEL	Botanique
E.GRAUSSE	Physique (Avignon)
A.JULG	Chimie théorique
S.TAXY (Mme)	Géologie historique
F.TESSIER	Géologie générale
M.L.FURNESTIN	Biologie animale
M.BERTRAND	Chimie
J.TROMPETTE	Physique
M.LAFFITTE	Chimie
R.FRAISSE	Mathématiques
C.BLANCHARD (Mme)	Mathématiques
R.NEGRE	Biologie végétale
R.COULOMB	Physique
R.KERN	Minéralogie
L.SIDERIADES	Physique
J.M.SURZUR	Chimie organique
H.CHANTREL	Physique de l'espace
J.SOUGY	Géologie
J.HERVE	Electronique
H.BODOT	Chimie
J.CHOUTEAU	Physiologie animale
R.PHILIP	Physique
L.CAPELLA	Minéralogie
P.BILLARD	Mathématiques
M.BONNEAU	Mathématiques
J.C.TRAYNARD	Chimie industrielle
C.CLARION (Mlle)	Mécanique des fluides

A.PONS	Botanique
A.GIRARDIE	Zoologie
J.C.MAIRE	Chimie
M.SIMON	Physiologie animale
J.MANDELBROJT	Physique
J.P.DAVID	Physique
M.BIZOUARD	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

R.AMAR	Zoologie
L.DEVEZE	Biologie marine
F.BOREL	Techniques mathématiques de la physique
R.CHANDEBOIS (Mlle)	Biologie animale
H.GUENOCHE	Mathématiques appliquées.
F.PECAUT	Mathématiques (Avignon)
J.HENNEQUIN	Electronique
S.QUEIRARD (Mlle)	Pétrographie
C.FEUGEAS	Chimie
J.CABANE	Chimie
G.RASIGNI	Physique
S.COMBET	Chimie
R.GARRON	Physique expérimentale
M.CADILHAC	Physique
S.WEAGELL	Chimie
G.MARCHIS-MOUREN	Chimie biologique
F.HALBWACHS	Physique (Avignon)
R.PETIT	Physique
M.HUGON	Psycho-Physiologie
M.PICHENOT (Mlle)	Biologie végétale
M.GILLET	Physique
J.P.ROGERRO	Chimie (Avignon)
L.SARDA	Botanique
C.ROMAN	Physiologie animale
A.GILLET	Mathématiques
S.MARTINUZZI	Physique

MAITRES DE CONFERENCES

H.PATIN	Chimie
J.CRESP	Biologie animale
M.BENNAROCHE	Physique
H.TACHOIRE	Chimie
E.VINCENT	Chimie
L.VICENTE	Biologie animale
J.MANUCEAU	Mathématiques
R.GUERMEUR	Physique
M.DELAAGE	Biochimie
F.CATZIGRAS (Mlle)	Géologie
M.SIRUGUE (Mme)	Physique
H.NERDY	Physique
L.PUJOL	Chimie
A.LAVAGNE	Biologie végétale
J.GIUDICELLI	Biologie animale
M.FOUGEREAU	Biochimie
G.NOAT	Physiologie végétale
RBOUDET	Mathématiques
R.STREIFF	Chimie
J.P.BELAÏCH	Microbiologie
P.NEVILLE	Biologie végétale
J.P.SOUBLIN	Mathématiques
S.DELACHE (Mme)	Mathématiques
G.FARDOUX	Chargé d'enseignement (Maths)
B.MORIN	" " "
B.BALLET	" " " (Avignon)

-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-:-

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Générale du Centre de Saint Charles, Université de Provence, sous la direction de Monsieur le Professeur Marc Laffitte. Qu'il veuille bien accepter l'expression de ma profonde reconnaissance pour m'avoir fait découvrir la chimie de l'état solide et pour l'intérêt qu'il m'a toujours manifesté.

Je remercie sincèrement mes camarades, chercheurs et techniciens, pour leur aide et leur esprit de collaboration.

Je remercie également Monsieur le Professeur L. Capella et Monsieur R. Streiff, maître de conférence, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse.

TABLE DES MATIERES

	Page
I N T R O D U C T I O N	4
CHAPITRE I : STRUCTURE ET DOMAINE DE COMPOSITION DU MONOSULFURE DE NICKEL	7
I - Structure du monosulfure de nickel	7
II - Domaine d'existence du monosulfure de nickel dans le diagramme nickel-soufre	16
CHAPITRE II : SUBSTITUTION DE LITHIUM DANS LE MONOSULFURE DE NICKEL HEXAGONAL	19
I - Méthodes expérimentales	20
II - Limites de composition de la phase hexagonale $Li_xNi_{1-x}S$	26
III - Domaine d'existence de la phase hexagonale de type NiAs dans le diagramme ternaire nickel-lithium-soufre.	29
CHAPITRE III : PROPRIETES MAGNETIQUES DES SULFURES DE NICKEL SUBSTITUE PAR LE LITHIUM	40
I - Susceptibilité magnétique : définition et méthode de mesure.	40
II - Classification des corps d'après leur susceptibilité magnétique	41
III - Résultats expérimentaux	42
- Conclusion	48
CHAPITRE IV : SUBSTITUTION DE SELENIUM DANS LE MONOSULFURE DE NICKEL	50
I - Structure du séléniure de nickel	50
II - Préparation des composés	51
III - Résultats	52

CHAPITRE V : ETUDE DES DEFAUTS DE STRUCTURE 56

A - ETUDE DU TERNAIRE NICKEL-LITHIUM-SOUFRE 56

I - Méthode expérimentale 56

II - Résultats expérimentaux sur les composés $Li_xNi_{1-x}S$ 60

III - Ebauche d'une interprétation plus rigoureuse 65

IV - Etude d'autres séries de composés 73

B - ETUDE DU TERNAIRE NICKEL-SOUFRE-SELENIUM 79

CHAPITRE VI : ETUDE DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons \beta$ DU MONOSULFURE DE NICKEL 83

I - Préparation des sulfures et étude aux rayons X 84

II - Etude cinétique de la transformation par radiocristallographie 86

III - Etude calorimétrique 92

IV - Etude de la transformation par pile solide 98

V - Influence de divers facteurs sur la transformation 101

VI - Stabilisation de la phase haute température par formation d'une solution solide 104

VII - Etude calorimétrique de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ de Ni_7S_6 110

C O N C L U S I O N 111

I N T R O D U C T I O N

Au début du XIX siècle, lorsque PROUST énonça la loi des proportions définies, il eut un adversaire en la personne de BERTHOLLET qui n'acceptait pas la généralité de cette loi et entendait la soumettre à toutes les critiques et expériences possibles.

BERTHOLLET professait notamment que les compositions quantitatives des combinaisons chimiques n'étaient pas constantes et il découvrit que dans le sulfure de fer le rapport Fe/S pouvait être inférieur à l'unité. Mais à cette époque de gestation de la chimie moderne, après les travaux de LAVOISIER et RITCHER qui venaient d'introduire la notion de stoéchiométrie, les idées de BERTHOLLET ne furent pas retenues. Avec l'hypothèse atomique, DALTON devait confirmer les lois de PROUST et RITCHER. Aussi on interpréta les résultats de BERTHOLLET comme une dissolution d'un excès de soufre dans le sulfure de fer.

Avec la découverte de la diffraction des rayons X et la multiplication des études sur l'état solide, le XXe siècle devait remettre à l'honneur certaines idées de BERTHOLLET. En 1914, KURNAKOW[1] introduit pour la première fois le terme de "berthollide" pour désigner des phases homogènes dans les systèmes où les maximums et minimums de propriétés ne coïncident pas avec des rapports simples des éléments constituants. Grâce à des mesures de paramètre de maille et de densité, HÄGG et SUCKSDORFF[2] montrent que la non-stoéchiométrie des sulfures de fer est due à des lacunes de métal et que leur formule est du type $Fe_{1-x}S$.

A l'heure actuelle, le composé défini apparaît comme un cas particulier et la non-stoéchiométrie est pratiquement la règle dans l'état solide, depuis les alliages jusqu'aux composés les plus ioniques comme les halogénures alcalins.

Dans ces conditions comment définir et reconnaître le composé chimique à l'état solide ? Il s'agit là surtout d'une question formelle ; ce qui demeure essentiel, c'est la connaissance directe de la structure et de sa signification.

Cette connaissance on la doit d'abord à la diffraction des rayons X ce qui explique que nos connaissances en ce domaine soient étroitement liées à la découverte et aux progrès de cette technique.

Avec le développement des semi-conducteurs de nombreux travaux ont été effectués sur le dopage des composés binaires. Dans presque tous les cas, ces composés dopés ont été étudiés pour leurs propriétés électriques et magnétiques.

L'objet du présent travail a pour but d'étudier l'introduction d'un métal et d'un non métal dans le réseau d'un composé binaire non-stoéchiométrique, tout en conservant la structure du réseau hôte.

Nous avons choisi comme composé binaire le monosulfure de nickel, à structure hexagonale de type NiAs, dont nous savions qu'il présente un large domaine de stabilité dû à des lacunes de nickel.

Comme métal nous avons utilisé le lithium que nous avons introduit sous forme de Li_2S. En effet, dans les oxydes des métaux de transition on obtient un élargissement considérable du domaine de composition par l'introduction d'un métal de même rayon ionique mais de valence différente, comme l'a montré VERVEY[14].

Comme non métal nous avons choisi le sélénium, car le monoséléniure de nickel possède la même structure cristallographique que le monosulfure de nickel et KLEMM[20] a mis en évidence l'existence d'une solution solide continue entre NiS_2 et $NiSe_2$, ces deux composés ayant la structure de la pyrite (FeS_2).

Dans un premier temps, nous allons délimiter les domaines d'existences de la phase hexagonale, de type NiAs,

obtenue par introduction du lithium et du sélénium dans le réseau NiS.

Dans un deuxième temps, nous allons essayer de déterminer s'il y a effectivement substitution du nickel par le lithium et du soufre par le sélénium ; et quelles sont alors l'influence de ces substitutions sur les défauts du réseau hôte.

La structure NiAs est une structure haute température que l'on retrouve rarement dans les conditions d'équilibre à basse température, notamment dans les chalcogénures des métaux de transition. Le monosulfure de nickel à basse température est rhomboédrique.

En conséquence, dans la dernière partie de notre travail nous allons étudier d'un point de vue cinétique et thermodynamique la transformation NiS rhomboédrique $\rightleftharpoons$ NiS hexagonal ainsi que l'influence de la substitution sur cette transformation.

CHAPITRE I
STRUCTURE ET DOMAINE DE COMPOSITION DU MONOSULFURE DE NICKEL

I - STRUCTURE DU MONOSULFURE DE NICKEL

Les composés que nous avons étudiés ont la structure de l'arséniure de nickel ou une structure voisine. Or toutes les phases possédant cette structure, à l'exception du composé AuSn, sont dues à la combinaison d'un métal de transition avec un non métal ou un atome du groupe B de la classification périodique. Les métaux de transition possédant des orbitales *d* insaturées, ces composés présentent une grande variété de propriétés magnétiques et électriques. On conçoit que cette structure puisse présenter un grand intérêt théorique et pratique, que ce soit pour les cristallochimistes ou les métallurgistes. De plus, ces composés sont susceptibles de présenter des écarts de composition très importants.

I_1 - Description de la structure de l'arséniure de nickel et des structures voisines

I_{11} - Empilement compact de sphères

En 1883 W. BARLOW[3] a montré qu'il y a deux types d'empilement compact de sphères, avec une symétrie hexagonale ou avec une symétrie cubique.

Dans tous les cas il existe entre les sphères deux sortes d'interstices, octaédriques et tétraédriques. Les premiers sont limités par six sphères dont les centres forment

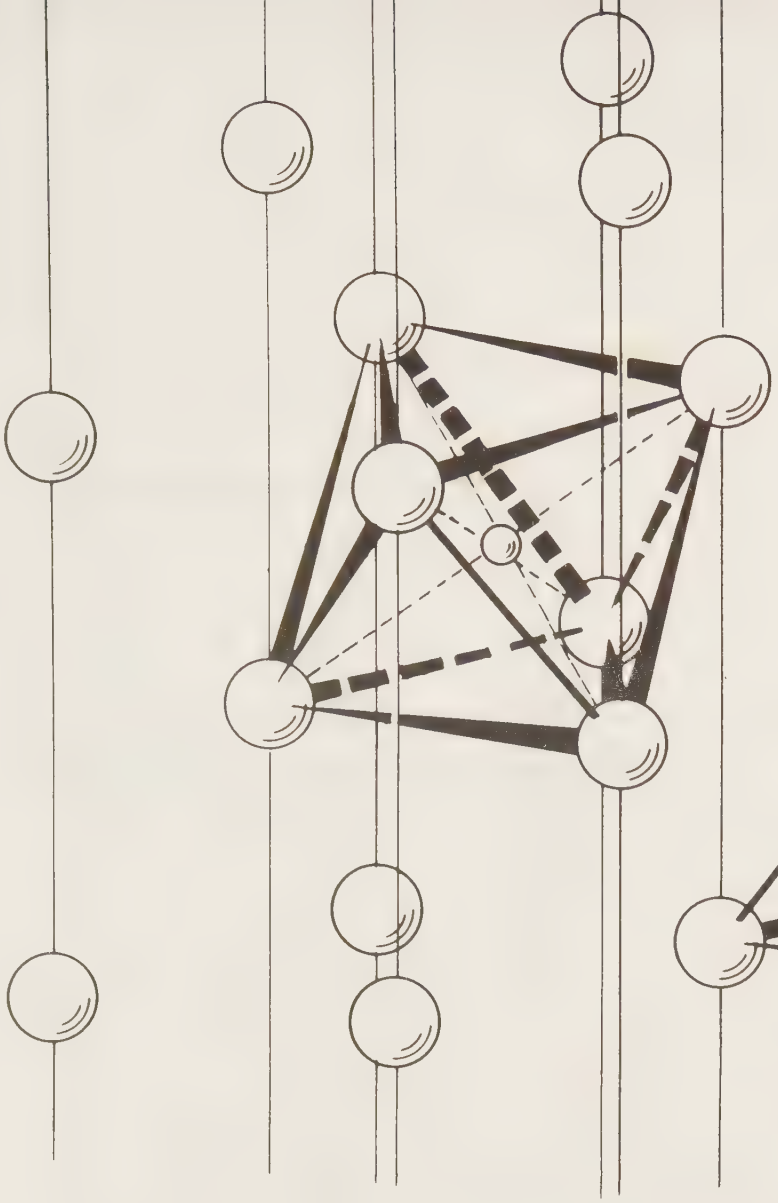


Figure 1 :
Site octaédrique

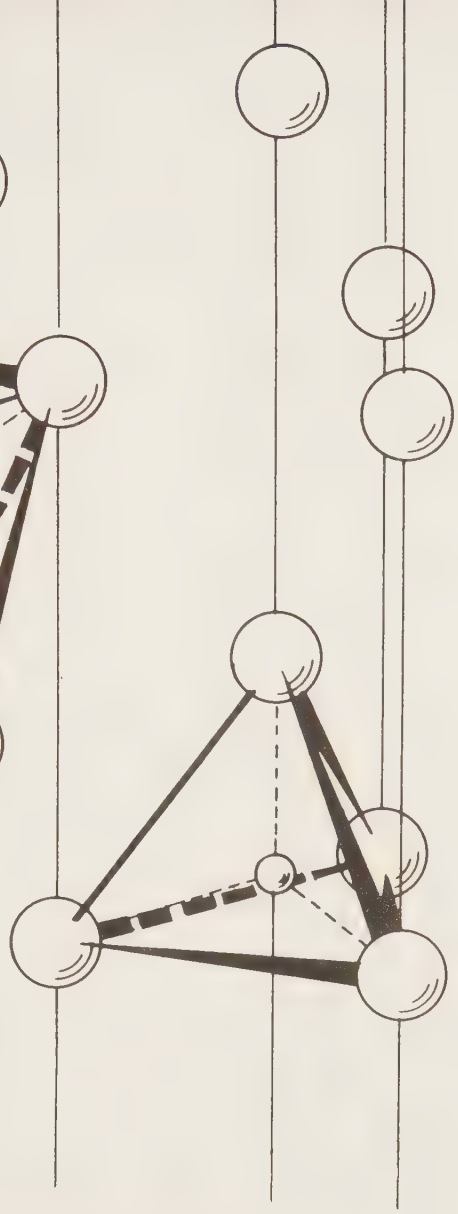


Figure 2 :
Sité tétraédrique

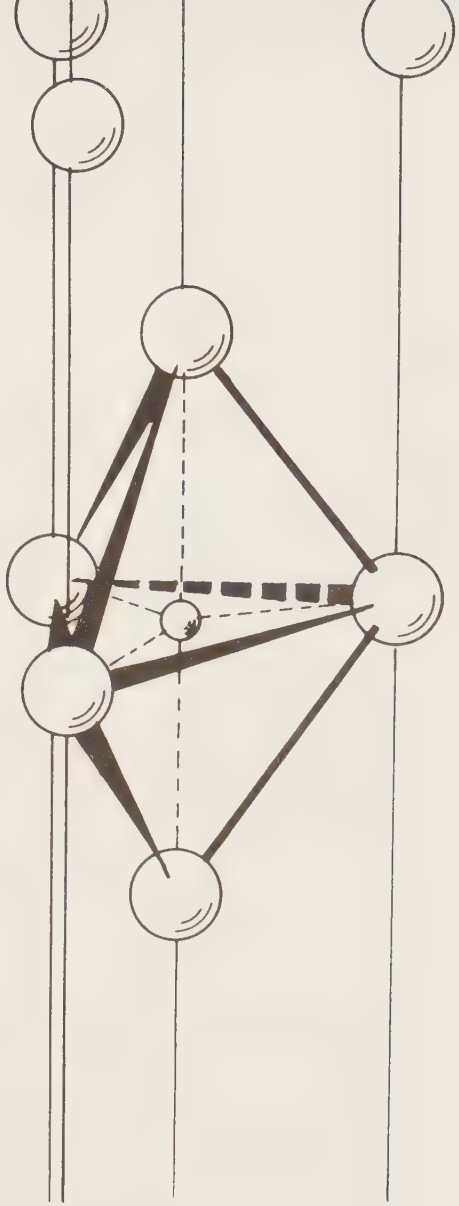


Figure 3 :
Site bipyramidal

un octaèdre régulier, figure 1. Les seconds plus petits sont limités par quatre sphères dont les centres forment un tétraèdre régulier, figure 2, l'accolement de deux tétraèdres donne un site bipyramidal, figure 3. Un arrangement hexagonal compact d'atome, contient un site octaédrique et deux sites tétraédriques (ou un bipyramidal) par maille élémentaire.

I_{12} - Description de l'arséniure de nickel et des structures voisines

Dans la structure de l'arséniure de nickel les atomes d'arsénic constituent un empilement hexagonal compact et les atomes de nickel occupent les sites octaédriques. Le long de l'axe sénaire, les plans compacts d'arsenic alternent avec les plans de nickel, figure 4 et 5.

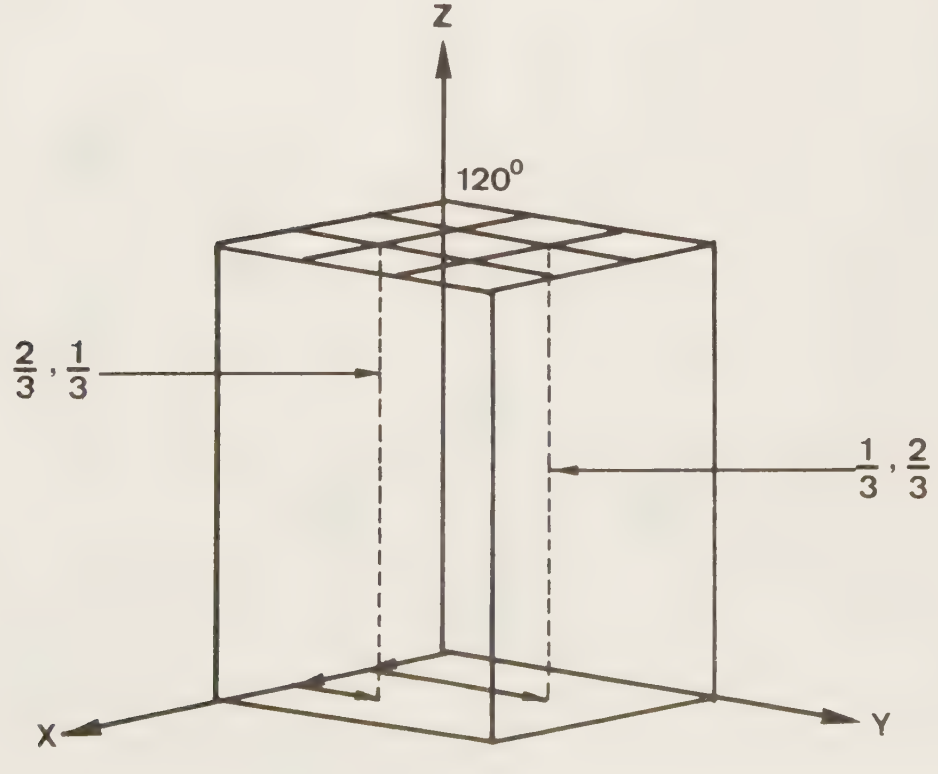


Figure 4 : Orientation d'une maille élémentaire hexagonale

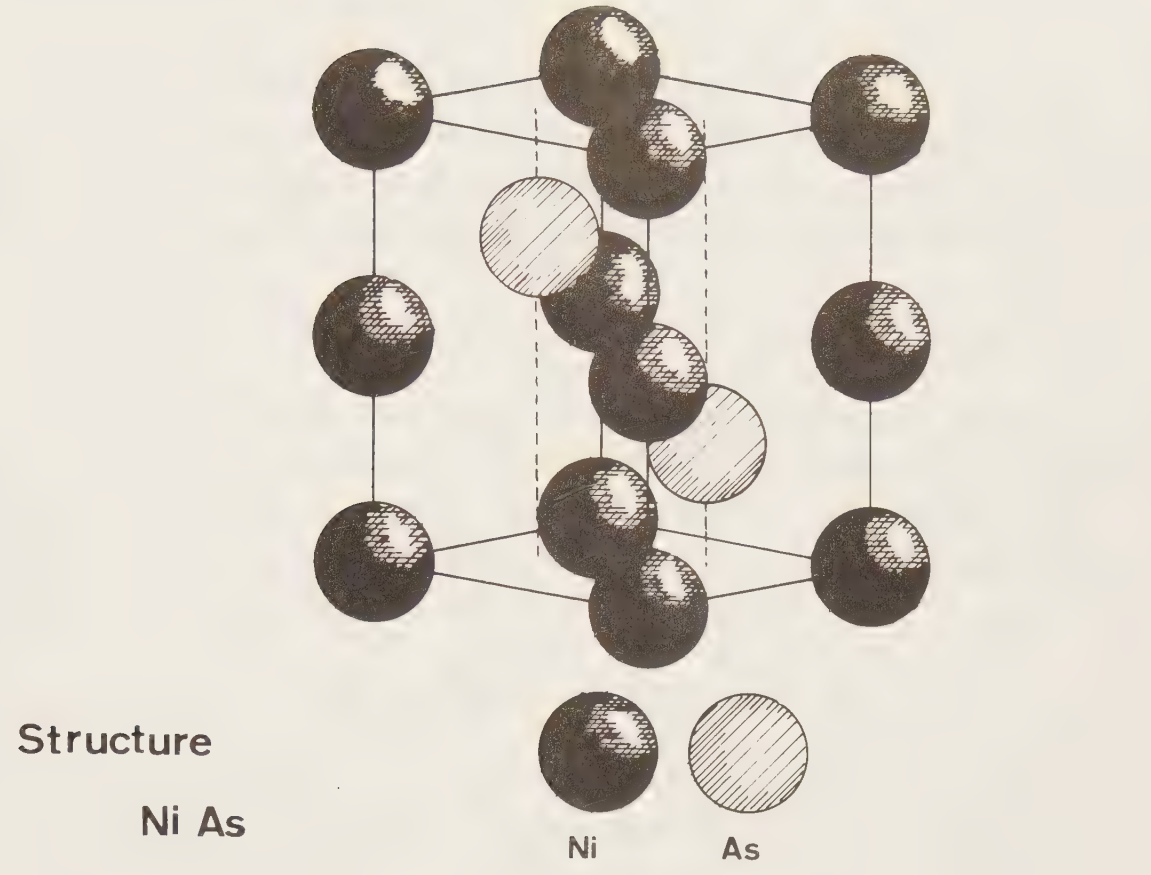


Figure 5

En fait ce modèle se rencontre rarement à l'état parfait et l'on connaît de nombreuses variantes. Les chalcogénures des métaux de transition, composés typiquement non-stoéchiométriques* manifestent trois modifications particulières.

1° Soustraction d'atomes métalliques

En retirant un plan de métal sur deux, on passe du type NiAs au type $Cd(I)_2$, figure 6, dans lequel une double couche de non métal alterne avec une couche de métal. Dans les états intermédiaires, nous appelons "lacune" les sites octaédriques libérés de leur atome de métal.

2° Addition d'atomes métalliques

En ajoutant des atomes de métal dans les sites bipyramidaux, qui sont inoccupés dans la structure NiAs, on obtient la structure Ni_2In, figure 7. Le motif de la maille élémentaire comprenant :

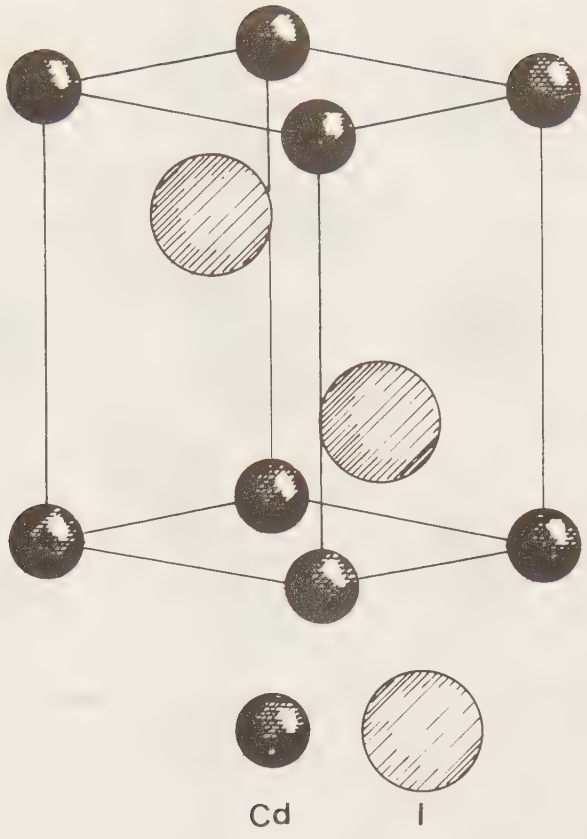
---

* Notion de non-stoéchiométrie

Plutôt que de parler de produit non-stoéchiométrique il nous semble plus judicieux d'utiliser la notion de phase non-stoéchiométrique. Nous entendons sous ce vocable l'ensemble des composés ayant les caractères communs suivants :

- même groupe d'espace
- mêmes sites occupés

Les structures de ces composés sont les mêmes, ils diffèrent cependant par le nombre de leurs défauts et peuvent avoir des paramètres cristallins et une distribution de l'intensité des raies de diffraction évoluant de façon continue à l'intérieur du domaine de phase quand la composition varie.



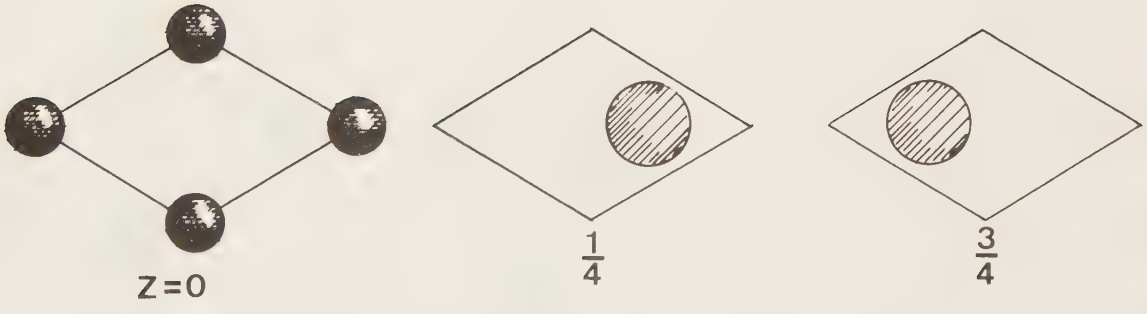
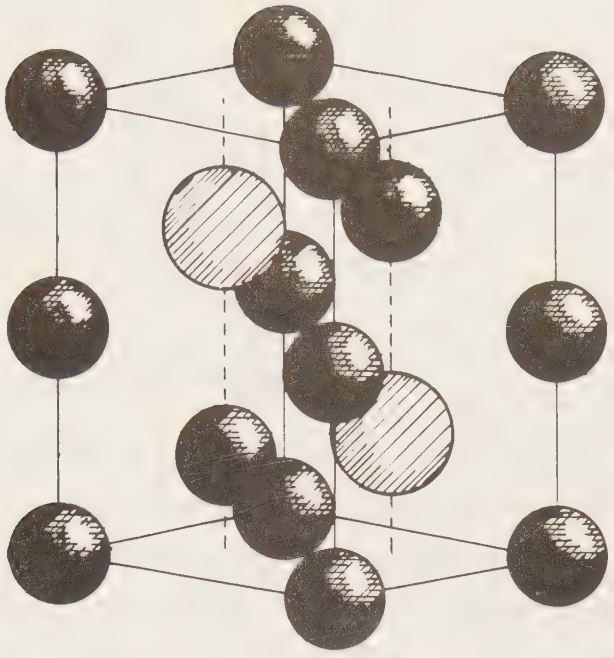


Figure 6 : Structure $Cd\ I_2$



Structure

Ni_2In

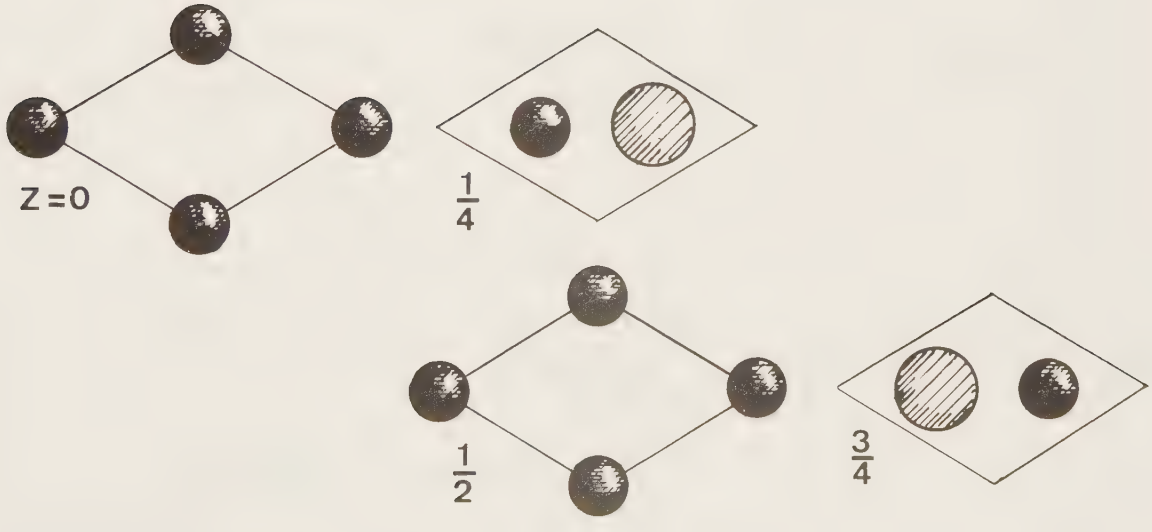


Figure 7

4 Ni en O,O,O ; O,O,1/2
1/3, 2/3, 3/4 ; 1/3,2/3,1/4

2 In en 1/3, 2/3,1/4 ; 1/3,2/3,3/4

3° Déformations du réseau

Ces déformations accompagnent souvent les écarts par rapport aux compositions stoéchiométriques types et la mise en ordre des lacunes. Les anions de l'empilement compact n'ont plus des voisinages équivalents et se divisent en groupes soumis à des actions électrostatiques différentes. La maille agrandie qui remplace la maille élémentaire hexagonale est alors plus ou moins déformée.

I_{13} - Données analytiques sur la structure NiAs

1° Groupe d'espace

Les éléments de symétrie rattachent cette structure au groupe d'espace $P6_3/mmc$ (B_8 des strukbericht).

2° Maille élémentaire

Le motif est constitué de :
2 Ni en O, O, O ; O, O, 1/2
2 As en 1/3, 2/3, 1/4 ; 2/3, 1/3, 3/4

3° Distance interatomique

Ni-Ni : $\frac{c}{2}$ et a

As-As : a et $\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$

$$\text{Ni-As} : \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{16}}$$

4° Le rapport $\frac{c}{a}$

Dans la structure hexagonale compacte la valeur idéale du rapport c/a est égale à $\sqrt{8/3}$, soit 1,833. En fait cette valeur peut varier notablement et elle s'échelonne entre 1,969 pour TiS[4][5] et 1,21 pour CuSn[6].

5° Influence de la température

La structure NiAs est une structure haute température que l'on retrouve rarement dans les conditions d'équilibre à basse température, excepté pour les composés les plus métalliques avec un faible rapport c/a. A basse température en général on observe des changements de symétrie, des surstructures ou des structures déformées.

I_2 - Données cristallographiques sur le monosulfure de nickel

Depuis 1925, grâce aux travaux de N. ALSEN[11] on connaît la structure de deux variétés de monosulfure de nickel.

I_{21} - A haute température

A haute température on obtient le sulfure hexagonal de structure NiAs dont le groupe spatial est $P6_3/mmc$: c'est la forme α. Dans la maille élémentaire il y a deux nickel et deux soufre dans les positions suivantes :

2 Ni en 0,0, 0 ; 0, 0, 1/2

2 S en 1/3, 2/3, 1/4 ; 2/3, 1/3, 3/4

Les paramètres cristallographiques ont été déterminés par de nombreux chercheurs. Nous avons retenu ceux de M. LAFFITTE[12] à savoir :

$a = 3{,}4392$ Å et $c = 5{,}3484$ Å

Ces valeurs concordent avec celles de KUZNECOV et ELISEEV[60] qui donnent :

$$a = (3,439 \pm 0,001)\ \text{Å} \quad \text{et} \quad c = (5,347 \pm 0,001)\ \text{Å}$$

I_{22} - A basse température

A basse température on a une variété rhomboédrique de groupe spatial $R\bar{3}m$. Le sulfure naturel connu sous le nom de millérite cristallise dans cette structure : c'est la forme β. La maille élémentaire contient 3 atomes de nickel et 3 atomes de soufre. Ces atomes sont dans les positions suivantes :

uuv, uvu, vuu

avec

u(Ni)	0	u(S)	0,70
v(Ni)	0,33	v(S)	0,43

II - DOMAINE D'EXISTENCE DU MONOSULFURE DE NICKEL DANS LE DIAGRAMME NICKEL-SOUFRE

Le diagramme de phases nickel-soufre a été étudié par de nombreux auteurs. Nous avons représenté sur la figure 8 le diagramme établi par KULLERUD et YUND[7] en 1962 et repris par SHUNK[8].

Les techniques employées pour cette étude sont la diffraction des rayons X et l'étude microscopique d'alliages trempés ainsi que l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X à haute température.

II_1 - Domaine de composition de NiS

En examinant le diagramme de phases nickel-soufre

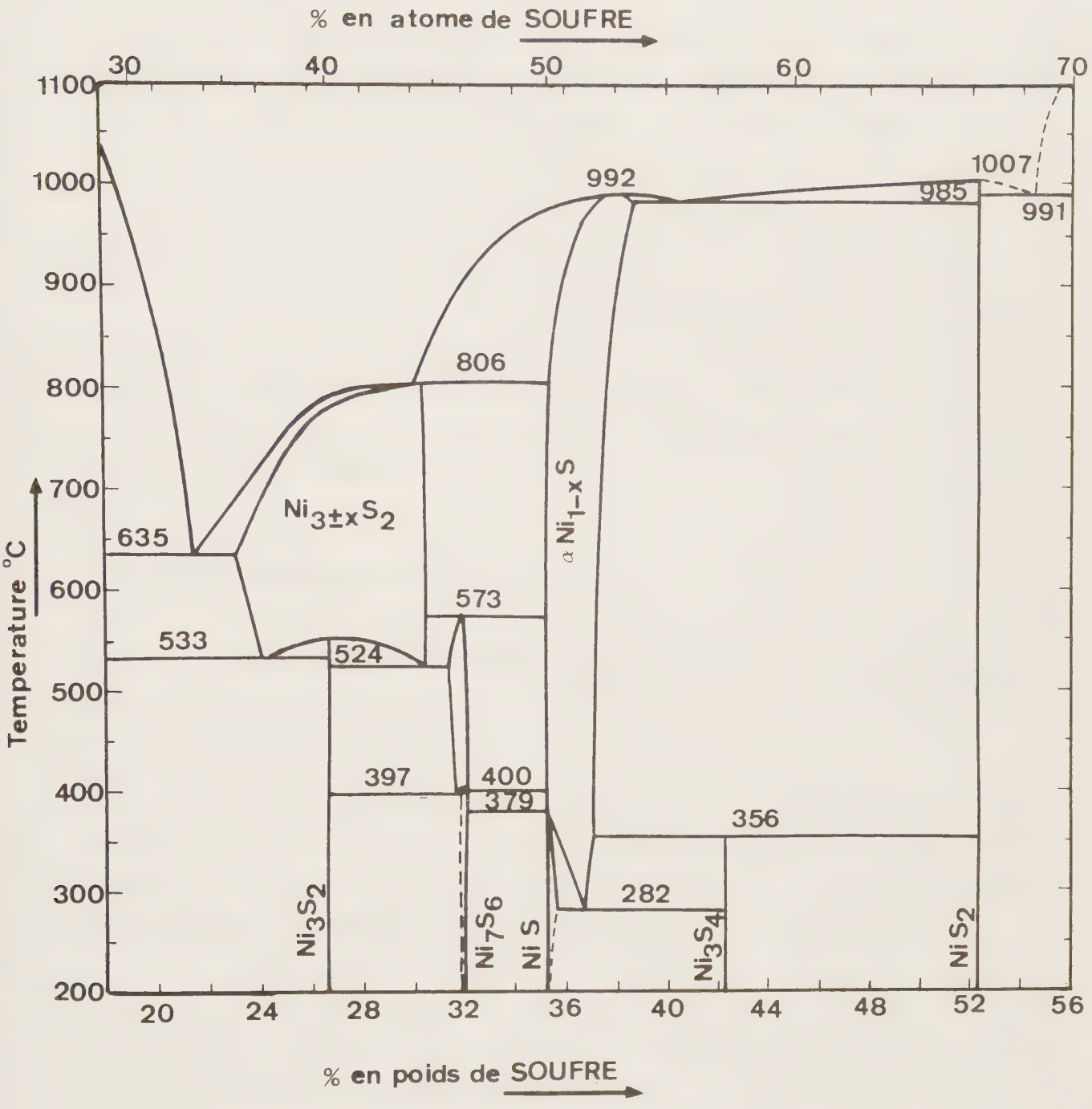


Figure 8 : Le diagramme nickel-soufre

(figure 8), nous voyons que les deux variétés de monosulfure de nickel peuvent présenter des écarts de composition. Ces écarts sont plus importants pour la forme α que pour la forme β.

M. LAFFITTE[12] a montré que les limites de composition de la phase non-stoéchiométrique de forme α sont NiS du côté riche en nickel et $Ni_{0,943}S$ du côté riche en soufre. Ces écarts de composition étant dus à des lacunes de nickel[13].

Pour NiS_β les écarts à la stoéchiométrie sont très faibles ($Ni_{1\pm0,01}S$). La température de transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ pour le monosulfure stoéchiométrique est (396±3) °C ; cette température diminue lorsque l'écart à la stoéchiométrie augmente dans la forme α.

II_2 - Structures des phases voisines

Nous allons examiner maintenant la structure de trois sulfures de nickel, que nous avons rencontrés en équilibre avec NiS, lors de notre étude.

Ni_7S_6 possède deux structures cristallines[7], une structure à basse température, orthorhombique, dont les paramètres n'ont pas été déterminés et une autre structure à haute température, de symétrie monoclinique ou triclinique.

KULLERUD et YUND[7] ont déterminé le paramètre de Ni_3S_4 cubique à faces centrées de type CO_3S_4, ils ont trouvé a = 9,480 Å. Cette valeur est en accord avec celle trouvée par D. LUNDQVIST[9] : a = 9,457 Å.

Le disulfure de nickel NiS_2 est cubique à faces centrées de type pyrite (FeS_2). Son paramètre cristallographique a été déterminé par différents auteurs. D.D. KLEMM[10] donne a = 5,682 Å, LUNDQVIST[9] a = 5,675 Å, KULLERUD et YUND[7] a = 5,680 Å, M. LAFFITTE[46] a = 5,687 Å.

CHAPITRE II
SUBSTITUTION DE LITHIUM DANS LE MONOSULFURE DE NICKEL HEXAGONAL

Le lithium a été introduit dans le réseau de type chlorure de sodium de plusieurs oxydes, NiO, CoO, CuO[14][15] MnO[16] et d'un séléniure MnSe[17] pour fournir des composés monophasé du type $Li_xM_{1-x}O$. Plus récemment JOHMSTON et ses collaborateurs[18] ont étudié l'introduction du lithium dans le réseau du monotellure de manganèse MnTe qui est un composé de type NiAs appartenant au groupe spatial $P6_3/mmc$. Dans ces composés le lithium se substitue au métal de transition et nous avons pensé qu'il en serait de même dans le sulfure de nickel. Nous avons cherché quelle est la quantité maximale de lithium que l'on peut substituer au nickel dans les composés de type $Li_xNi_{1-x}S$. Le sulfure de nickel possédant un domaine de composition, nous avons déterminé le domaine d'existence de la phase hexagonale de type NiAs dans le diagramme ternaire nickel-lithium-soufre.

Le lithium que nous avons utilisé au dopage du sulfure de nickel a été introduit sous forme de sulfure de lithium Li_2S que nous avons préparé. Puis des sulfures de type $Li_xNi_{1-x}S$ et Li_xNi_yS ont été préparé par synthèse sous vide à partir de Li_2S, NiS et S. Pour déterminer la quantité maximale de lithium que l'on peut introduire dans le réseau du monosulfure de nickel nous avons utilisé la méthode de variation des paramètres cristallographiques en fonction de la composition.

I - METHODES EXPERIMENTALES

I_1 - Préparation du sulfure de lithium

I_{11} - Méthode

Nous avons utilisé la sulfuration du carbonate de lithium par un courant d'hydrogène sulfuré gazeux à la température de 600 °C. Ce carbonate, titrant 99,5 % est placé dans une nacelle en graphite (qui est introduite dans un tube de silice situé dans un four électrique dont on contrôle la température par un thermocouple). On a la réaction :

$$Li_2CO_3 + H_2S \longrightarrow Li_2S + CO_2 + H_2O$$

Le produit ainsi obtenu est traité par un courant d'hydrogène à 720 °C pendant trois heures,afin de réduire à l'état de sulfure les polysulfures éventuellement formés au cours de l'opération précédente.

I_{12} - Résultats

Le sulfure ainsi obtenu est bien blanc conformément aux indications données dans la littérature.

Un examen du produit aux rayons X donne les raies du sulfure de lithium qui cristallise dans le système cubique type CaF_2. Si dans certains cas des raies supplémentaires apparaissent,un recuit sous hydrogène les fait disparaître.

Nous avons mesuré le paramètre cristallographique du Li_2S,à l'aide d'une chambre Debye et Scherrer de 360 mm de diamètre. Nous avons trouvé :

$$a = 5,710 \pm 0,001 \text{ Å}$$

E. ZINTL, A. HARDER et B. DAUTH[21] donnent

$$a = 5,708 \text{ Å}$$

I_2 - Préparation des sulfures substitués par le lithium

La combinaison directe en ampoules scellées sous vide de nickel, soufre et sulfure de lithium trop vive a provoqué l'explosion de nombreuses ampoules. Pour éviter ces explosions, nous sommes donc partis de sulfure de nickel préparé par synthèse directe à partir des éléments. Le nickel et le soufre utilisés étaient en poudre fournis par la firme Koch-Light et titraient respectivement 99,99 % et 99,999 %. Leur mélange en proportion convenable est placé dans une ampoule de pyrex vidée d'air et chauffée ensuite à 500 °C, pendant 10 jours. Le sulfure obtenu est alors mélangé avec les quantités de sulfure de lithium et de soufre, nécessaire à la réalisation du composé $Li_xNi_{1-x}S$, dans une nacelle de graphite placée dans une ampoule de silice. Les différents composés sont placés dans une nacelle en graphite pour éviter une réaction du lithium avec la silice.

On a alors la réaction :

$$\frac{x}{2} Li_2S + \frac{x}{2} S + (1-x)NiS \longrightarrow Li_xNi_{1-x}S$$

ou plus généralement pour un composé de type Li_xNi_yS

$$\frac{x}{2} Li_2S + (1 - y - \frac{x}{2})S + yNiS \longrightarrow Li_xNi_yS$$

x est généralement petit devant 1 et y, ainsi on diminue considérablement la chaleur de la réaction par rapport à la combinaison directe de nickel soufre et sulfure de lithium.

L'ampoule est ensuite vidée d'air et portés à 540 °C durant une semaine. Après broyage au mortier d'agate, les sulfures sont chauffés à nouveau pendant dix jours à 540 °C , pour améliorer l'état de cristallisation, rendu défectueux par le broyage. Ils subissent alors une trempe à 20 °C environ.

I_3 - Méthode d'étude aux rayons X

Pour déterminer les limites de composition de la phase hexagonale non-stoéchiométrique de type NiAs des sulfures dopés par le lithium, nous avons utilisé la variation des paramètres cristallographiques en fonction de la composition.

I_{31} - Appareils utilisés

Nous avons utilisé un cristallobloc 30 et un thêta 60 de la Compagnie Générale de Radiologie. Le rayonnement X utilisé est donné par une anode de cuivre (λ = 1,5405 Å). Le rayonnement fourni par l'anticathode est reçu sur un monochromateur constitué par un cristal courbe de quartz,ce qui permet d'obtenir un faisceau rigoureusement monochromatique contenant uniquement les longueurs d'onde K_{α_1} et K_{α_2} ou uniquement K_{α_1} du cuivre. L'appareil est employé en diffractomètre par transmission dans l'air . L'échantillon est centré sur un goniomètre solidaire d'un compteur proportionnel qui recueille le rayonnement diffracté. Une armoire de mesure contenant un enregistreur permet d'enregistrer sur papier le diagramme de rayons X de l'échantillon étudié.

I_{32} - Mesures des paramètres cristallographiques

Les variations des paramètres cristallographiques des sulfures de nickel dopé par le lithium étant très faible,ces mesures doivent être faites avec grand soin et nécessitent un très bon réglage du diffractomètre. Aussi chaque mesure est accompagnée d'un étalonnage par l'oxyde de zinc spectroscopiquement pur fourni par Johnson et Matthey, dont les paramètres sont connus avec une grande précision et qui n'évolue pas au cours du temps. Ces précautions nous permettent de pointer les raies, lorsque nos échantillons sont bien cristallisés, avec une incertitude inférieure à 2/100 de degré.

La précision avec laquelle la distance interréticulaire, d,est connue augmente en même temps que l'angle de Bragg

$$\lambda = 2\, d \sin\theta$$

d'où

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\theta}{tg\theta}$$

C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé les raies en retour ($\theta > 45°$) ; la maille possède une symétrie hexagonale

$$\frac{1}{d} = \frac{2\sin\theta}{\lambda} = \sqrt{\frac{4}{3}\ \frac{h^2+hk+k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}}$$

C'est donc à partir de deux raies d'indices respectifs $h_1k_1l_1$ et $h_2k_2l_2$ que l'on peut calculer les deux paramètres a et c.

$$c^2 = \frac{\left|(1)l_2^2 - (2)l_1^2\right|}{\frac{(1)}{d_2^2} - \frac{(2)}{d_1^2}}$$

$$a^2 = \frac{\frac{4}{3}\ d_1^2\ (1)}{1 - \frac{d_1^2 l_1^2}{c^2}}$$

avec $(1) = h_1^2 + h_1k_1 \quad k_1^2$

$(2) = h_2^2 + h_2k_2 + k_2^2$

Le résultat complet du calcul d'erreur est assez compliqué. Néanmoins dans le cas où les deux angles de diffraction θ_1 et θ_2 sont voisins, l'expression se simplifie

pour donner[23] :

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{l_2^2 + l_1^2}{l_2^2 - l_1^2} \frac{\Delta\theta}{tg\theta} = R_a \frac{\Delta\theta}{tg\theta}$$

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{A_2^2 + A_1^2}{A_2^2 - A_1^2} \frac{\Delta\theta}{tg\theta} = R_c \frac{\Delta\theta}{tg\theta}$$

avec $A = \frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2)$

La nécessité de ne pas trop perdre en précision implique des facteurs R_a et R_c aussi voisins que possible de 1. Tous les couples de raies ne peuvent donc pas être choisis. Ceux qui ont été retenus ont été portés dans le tableau II_1 dans lequel un tiret indique que la valeur correspondante de R_a ou R_c est trop élevée ce qui nous conduit à éliminer les valeurs correspondantes de a et c.

Tableau II_1

Couples		R_a	R_c
$h_1\ k_1\ l_1$	$h_2\ k_2\ l_2$		
122	106	-	1,33
106	311	1,08	1,17
311	304	1,13	-
114	311	1,13	-
106	304	-	1,25
300		1	-
220		1	-

I_{33} - Evaluation de l'incertitude sur la mesure des paramètres

Les calculs précédents ont montré que l'on a :

$$\frac{\Delta a}{a} = R_a \frac{\Delta\theta}{tg\theta} \qquad \text{et} \qquad \frac{\Delta c}{c} = R_c \frac{\Delta\theta}{tg\theta}$$

Les valeurs que nous avons retenues pour R_a et R_c sont voisines respectivement de 1,10 et 1,25. Les angles θ sont compris entre 60 et 70 degré et $\Delta\theta$ est de l'ordre de 2/100 de degré soit $3,49\ 10^{-4}$ radian.

Si nous prenons $\delta\theta = 60°$, $tg\ \theta = 1,732$ et l'on a :

$$\frac{\Delta\theta}{tg\theta} \simeq 2.10^{-4}$$

Alors

$$R_a \frac{\Delta\theta}{tg\theta} \simeq 2,2\ 10^{-4} \quad \text{et} \quad R_c \frac{\Delta\theta}{tg\theta} \simeq 2,5\ 10^{-4}$$

Les valeurs moyennes des paramètres cristallographiques mesurés sont :

$$a = 3,44\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad c = 5,35\ \text{Å}$$

Nous avons alors :

$$\Delta a \simeq \pm\ 7.10^{-4}\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad \Delta c \simeq \pm\ 13.10^{-4}\ \text{Å}$$

A ces incertitudes dues à la mesure des paramètres s'ajoutent des incertitudes dues à la composition de l'échantillon et celles liées à la pureté des produits de départ. Une étude systématique de nos pesées, nous a montré que la principale erreur de composition est due à la pesée du sulfure de lithium, étant donné la faible masse à peser. Pour les composés Ni_xLi_yS cette erreur diminue lorsque y augmente ; nous en avons tenu compte pour la détermination des limites de phases.

II - LIMITES DE COMPOSITION DE LA PHASE HEXAGONALE $Li_xNi_{1-x}S$

II_1 - Paramètres cristallographiques

Les valeurs des paramètres sont portées dans le tableau II_2. Les sulfures correspondants ont été préparés à 540 °C et la diffraction des rayons X a été réalisée arpès trempe à 20 °C environ.

Tableau II_2
Paramètres cristallographiques de $Li_xN_{1-x}S$

Composition	a(Å)	c(Å)	c/a
NiS	3,4392	5,3484	1,5551
$Li_{0,02}Ni_{0,98}S$	3,4370	5,3450	1,5551
$Li_{0,05}Ni_{0,95}S$	3,4343	5,3411	1,5552
$Li_{0,06}Ni_{0,94}S$	3,4350	5,3422	1,5552
$Li_{0,08}Ni_{0,92}S$	3,4326	5,3386	1,5552
$Li_{0,10}Ni_{0,90}S$	3,4310	5,3363	1,5553
$Li_{0,12}NI_{0,88}S$	3,4300	5,3346	1,5553
$Li_{0,14}Ni_{0,86}S$	3,4286	5,3315	1,5550
$Li_{0,16}Ni_{0,84}S$	3,4283	5,3308	1,5549
$Li_{0,166}Ni_{0,834}S$	3,4282	5,3312	1,5551
$Li_{0,177}Ni_{0,823}S$	3,4282	5,3314	1,5551
$Li_{0,19}Ni_{0,81}S$	3,4283	5,3311	1,5550

II_2 - Limite de composition de la phase hexagonale

Sur la figure 9 nous avons porté la variation des paramètres a et c en fonction de la composition. En admettant que la trempe soit efficace, M. Laffitte[27] a montré avec quelle prudence il fallait manier ce critère pour la détermination des limites de phases à propos d'une étude des sulfures de cobalt $Co_{1-x}S$, la cassure observée sur les deux courbes de la figure 9 a pour abscisse la limite de stabilité de la phase homogène Li_xNi_{1-x} à 540 °C. Cette limite est atteinte pour le composé $Li_{0,143}Ni_{0,857}S$[24]. A 500 °C, 600 °C et 700 °C nous avons retrouvé la même limite de phase. Au dessus de 700 °C, une partie importante du soufre passe en phase vapeur.

II_3 - Comparaison avec les sulfures non substitués

En comparant ces résultats avec ceux relatifs aux sulfures non substitués $Ni_{1-x}S$ nous constatons, tableau II_3, une variation beaucoup plus faible des paramètres avec la diminution de la concentration en nickel en particulier pour l'axe c. De plus, le rapport c/a reste constant alors que pour $Ni_{1-x}S$ il diminue lorsque x augmente : on observe ici une contraction de la maille sans déformation. A la limite de phase, on peut enfin noter que les volumes des mailles élémentaires sont très voisins 54,28 $\mathring{A}^3$ et 54,18 $\mathring{A}^3$.

Tableau II_3

Comparaison entre $Ni_{1-x}S$ et $Li_xNi_{1-x}S$

Série	Composition	a(Å)	c(Å)	c/a	Volume ($Å^3$)
$Ni_{1-x}S$	NiS	3,4392	5,3484	1,5551	54,78
Limite de phase	$Ni_{0,943}V_{Ni_{0,057}}S$	3,4318	5,3124	1,5479	54,18
$Li_xNi_{1-x}S$	NiS	3,4392	5,3484	1,5551	54,78
Limite de phase	$Li_{0,143}Ni_{0,857}S$	3,4282	5,3312	1,5551	54,26

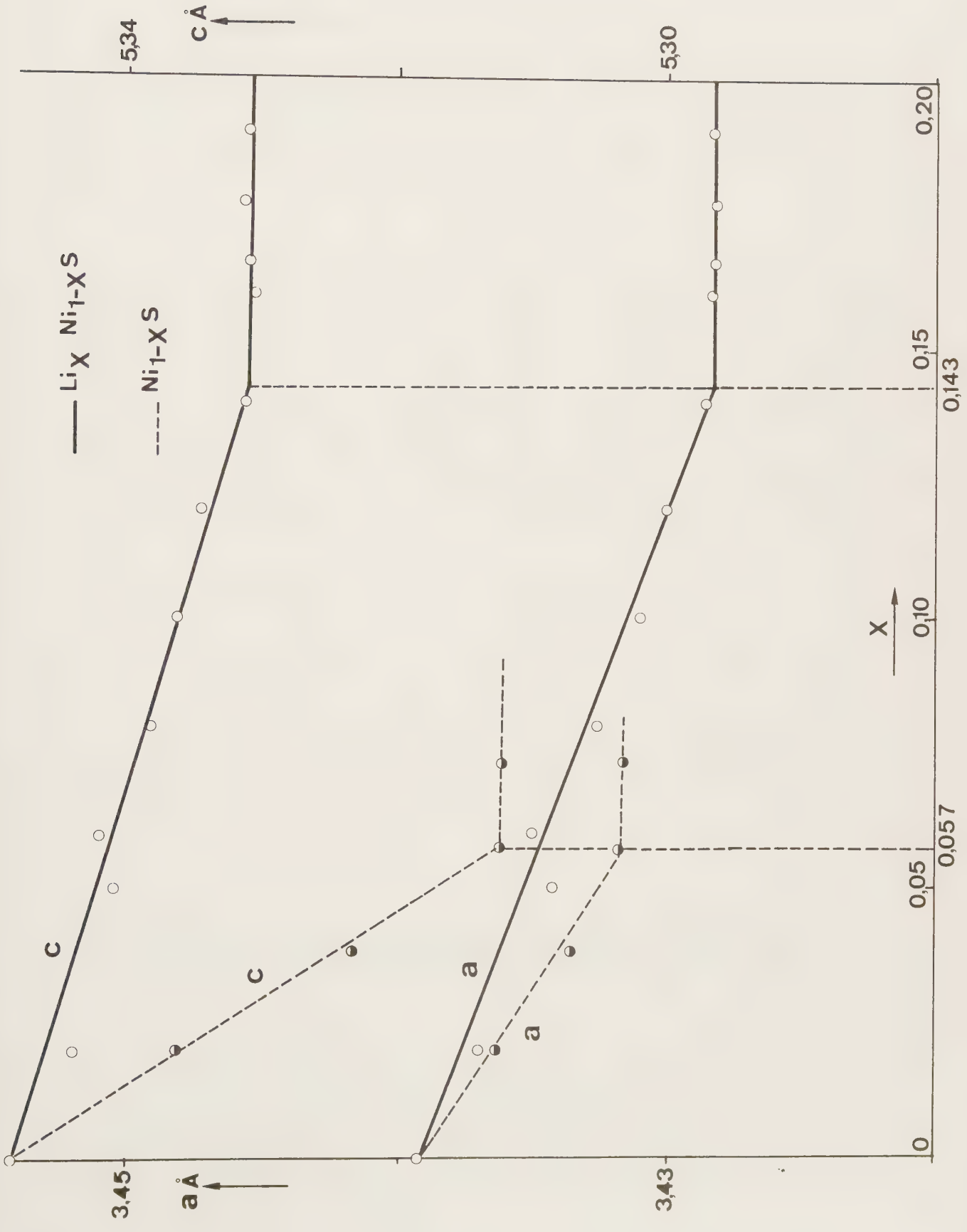


Figure 9 : Paramètres cristallographiques de $Li_xNi_{1-x}S$

Le fait que les paramètres varient moins pour le sulfure dopé au lithium que pour le sulfure pur n'a rien d'étonnant puisque dans le premier cas on s'éloigne du rapport Ni/S = 1 en ajoutant du lithium de rayon ionique identique aux ions Ni^{2+} alors que dans le second cas on ajoute des lacunes.

Il est d'autre part normal, si l'on suppose que le lithium se substitue au nickel, que l'on observe une diminution des paramètres. En conservant l'image ionique que nous venons d'utiliser, on peut dire, que l'introduction d'ions Li^{+} est compensé électriquement par l'apparition d'ions Ni^{3+} en quantité égale dont le rayon est inférieur à Ni^{2+} (il en fallait le double pour les sulfures non dopés) et écrire respectivement pour un sulfure dopé et un sulfure non dopé

$$Li_xNi_{1-x}S \qquad\qquad Li^{+}_xNi^{3+}_xNi^{2+}_{1-2x}S^{2-}$$

$$(V_{N_i})_xNi_{1-x}S \quad \text{ou} \quad (V_{N_i})_xNi^{3+}_{2x}Ni^{2+}_{1-3x}S^{2-}$$

En fait, ces écritures ioniques ne doivent être considérées que comme des schémas, peut-être commode, mais ne rendant guère compte de la véritable structure électronique de ces composés.

III - DOMAINE D'EXISTENCE DE LA PHASE HEXAGONALE DE TYPE NiAs DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE NICKEL-LITHIUM-SOUFRE

Le monosulfure de nickel possédant un domaine de composition compris entre NiS et $Ni_{0,943}S$, nous avons cherché à déterminer, à 540 °C, le domaine d'existence de la phase hexagonale de type NiAs correspondant à des composés Li_xNi_yS, dans le diagramme ternaire nickel-lithium-soufre.

III_1 - Position du problème et paramètres cristallographiques

Pour réaliser cette étude nous avons préparé sept séries différentes d'échantillons que nous avons appelées : A - B - C - D - E - G et H. Ces séries se classent en deux catégories :

a) séries A - B - G - H, dont le rapport métal (nickel + lithium) sur soufre est constant, avec les valeurs respectives 0,98 - 0,96 - 1,02 et 1,04.

b) séries C - D - E, dont le rapport lithium sur soufre est constant avec les valeurs respectives 0,09 - 0,035 et 0,12. De cette façon les points figuratifs de chaque série se trouvent alignés :

1° sur des parallèles à l'axe Li-Ni du diagramme ternaire Ni-Li-S pour les séries A - B - G - H

2° sur des droites faiblement inclinées sur l'axe Ni-S pour les séries C - D - E étant donné la faible concentration en lithium des composés étudiés.

Pour déterminer dans chaque série la quantité maximale de lithium qui peut être introduite dans le sulfure de nickel $Ni_{1-x}S$ par substitution ou addition, nous avons mesuré les variations des paramètres cristallographiques de la phase hexagonale en fonction de la composition : les résultats des mesures cristallographiques sont consignés dans les tableaux II_4 à II_{10} .

Les figures 10 à 12 donnent les courbes de variation de paramètres a et c en fonction de la composition pour différentes séries d'échantillons. Ces courbes nous ont permis de déterminer les limites de phases correspondantes.

Tableau II_4

Paramètres cristallographiques de $Li_{x-0,02}Ni_{1-x}S$ (Série A)

Composition	a	c	c/a
$V_{Ni_{0,02}}Ni_{0,98}S$	3,4364 Å	5,3364 Å	1,5529
$Li_{0,02}Ni_{0,96}S$	3,4342	5,3360	1,5538
$Li_{0,04}Ni_{0,94}S$	3,4317	5,3340	1,5543
$Li_{0,068}Ni_{0,912}S$	3,4310	5,3326	1,5542
$Li_{0,08}Ni_{0,90}S$	3,4300	5,3317	1,5544
$Li_{0,10}Ni_{0,88}S$	3,4295	5,3309	1,5544
$Li_{0,14}Ni_{0,84}S$	3,4294	5,3309	1,5545
$Li_{0,16}Ni_{0,82}S$	3,4288	5,3309	1,5547

Tableau II_5

Paramètres cristallographiques de $Li_{x-0,04}Ni_{1-x}S$ (Série B)

Composition	a	c	c/a
$V_{Ni_{0,04}}Ni_{0,96}S$	3,4339 Å	5,3232 Å	1,5502
$Li_{0,02}Ni_{0,94}S$	3,4310	5,3258	1,5522
$Li_{0,03}Ni_{0,93}S$	3,4300	5,3305	1,5540
$Li_{0,04}Ni_{0,92}S$	3,4288	5,3311	1,5548
$Li_{0,06}Ni_{0,90}S$	3,4288	5,3315	1,5549
$Li_{0,08}Ni_{0,88}S$	3,4287	5,3313	1,5549

Tableau II_6

Paramètres cristallographiques de $Li_{0,09}Ni_yS$ (Série C)

Composition	a	c	c/a
$Li_{0,09}Ni_{0,87}S$	3,4288 Å	5,3312 Å	1,5548
$Li_{0,09}Ni_{0,89}S$	3,4292	5,3310	1,5545
$Li_{0,09}Ni_{0,91}S$	3,4322	5,3375	1,5551
$Li_{0,09}Ni_{0,93}S$	3,4354	5,3466	1,5563
$Li_{0,09}Ni_{0,955}S$	3,4388	5,3562	1,5575
$Li_{0,09}Ni_{0,98}S$	3,4398	5,3565	1,5572
$Li_{0,09}Ni_{1,00}S$	3,4398	5,3565	1,5572

Tableau II_7

Paramètres cristallographiques de $Li_{0,035}Ni_yS$ (Série D)

Composition	a	c	c/a
$Li_{0,035}Ni_{0,945}S$	3,4336 Å	5,3344 Å	1,5536
$Li_{0,035}Ni_{0,965}S$	3,4363	5,3440	1,5552
$Li_{0,035}Ni_{0,975}S$	3,4378	5,3522	1,5569
$Li_{0,035}Ni_{0,982}S$	3,4385	5,3540	1,5571
$Li_{0,035}Ni_{1,000}S$	3,4395	5,3562	1,5573

Tableau II_8

Paramètres cristallographiques de $Li_{0,12}Ni_yS$ (Série E)

Composition	a	c	c/a
$Li_{0,12}Ni_{0,88}S$	3,4300 Å	5,3340 Å	1,5551
$Li_{0,12}Ni_{0,90}S$	3,4333	5,3427	1,5562
$Li_{0,12}Ni_{0,92}S$	3,4365	5,3486	1,5564
$Li_{0,12}Ni_{0,94}S$	3,4386	5,3558	1,5576
$Li_{0,12}Ni_{0,96}S$	3,4391	5,3556	1,5573
$Li_{0,12}Ni_{0,98}S$	3,4392	5,3556	1,5573

Tableau II_9

Paramètres cristallographiques de $Li_{x+0,02}Ni_{1-x}S$ (Série G)

Composition	a	c	c/a
$Li_{0,035}Ni_{0,985}S$	3,4390 Å	5,3547 Å	1,5570
$Li_{0,090}Ni_{0,930}S$	3,4352	5,3456	1,5561
$Li_{0,120}Ni_{0,900}S$	3,4330	5,3410	1,5558
$Li_{0,143}Ni_{0,877}S$	3,4318	5,3376	1,5553
$Li_{0,160}Ni_{0,860}S$	3,4306	5,3350	1,5551
$Li_{0,180}Ni_{0,840}S$	3,4303	5,3346	1,5551
$Li_{0,200}Ni_{0,820}S$	3,4303	5,3346	1,5551

Tableau II_{10}

Paramètres cristallographiques de $Li_{x+0,04}Ni_{1-x}S$ (Série H)

Composition	a	c	c/a
$Li_{0,090}Ni_{0,950}S$	3,4383 Å	5,3532 Å	1,5569
$Li_{0,120}Ni_{0,920}S$	3,4364	5,3486	1,5563
$Li_{0,143}Ni_{0,897}S$	3,4352	5,3449	1,5549
$Li_{0,180}Ni_{0,860}S$	3,4352	5,3449	1,5549

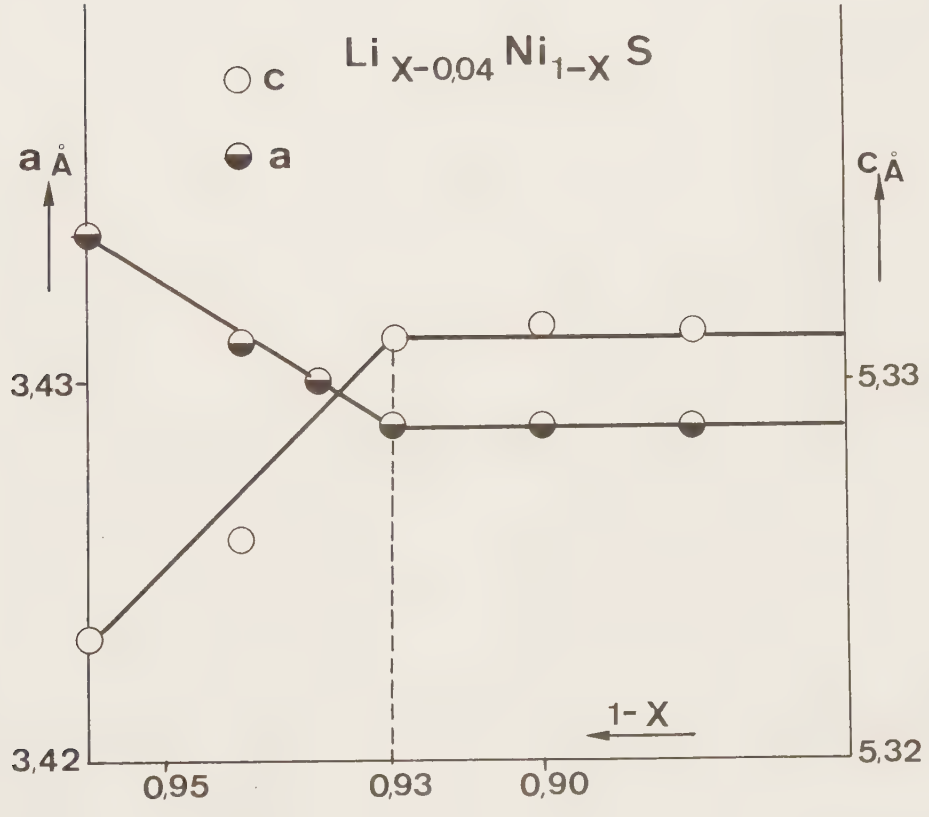


Figure 10 : variation des paramètres cristallographiques de la série B ($Li_{x-0,04}Ni_{1-x}S$) en fonction de la composition

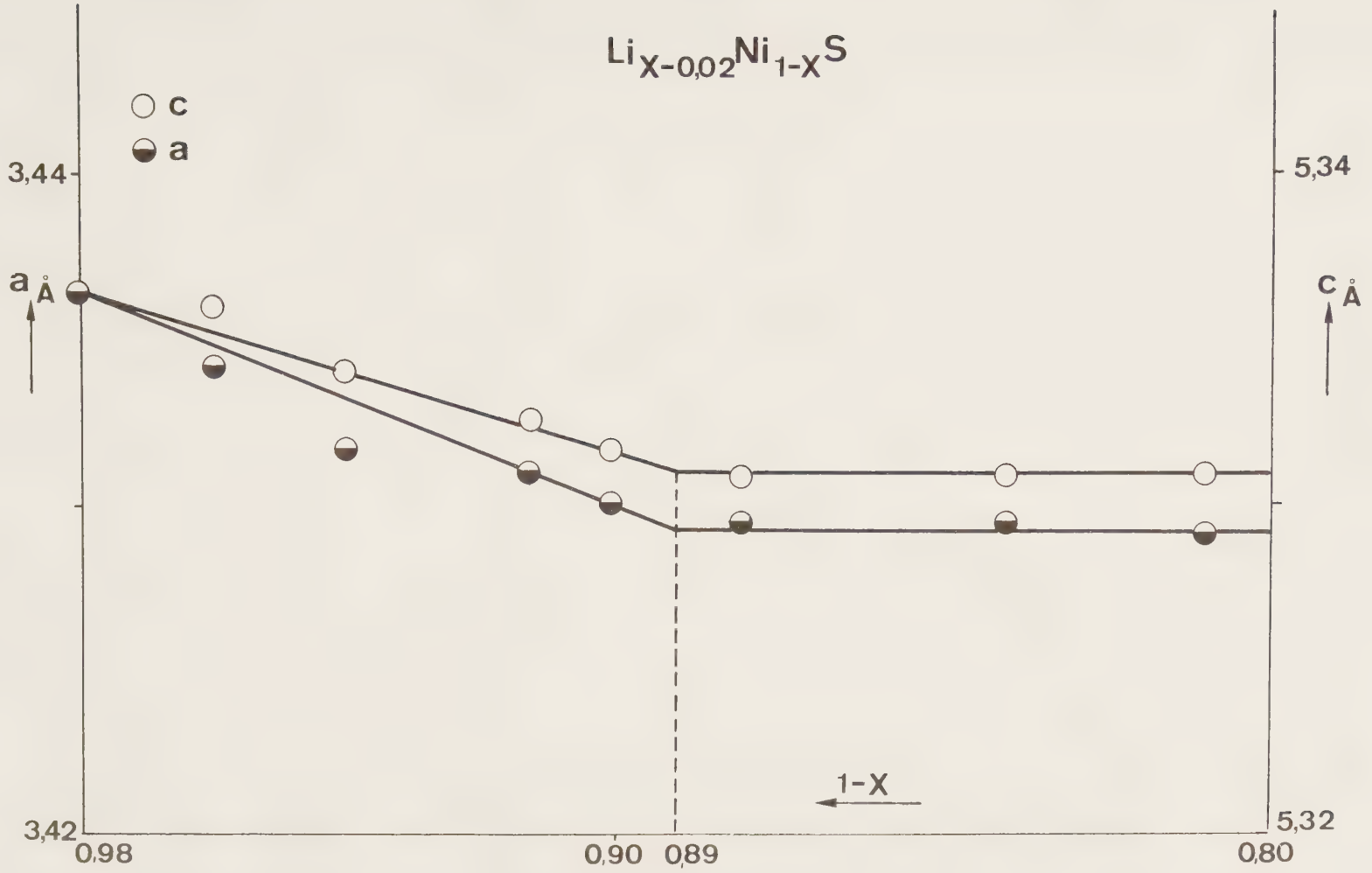


Figure 11 : variation des paramètres cristallographiques de la série A ($Li_{x-0,02}Ni_{1-x}S$) en fonction de la composition

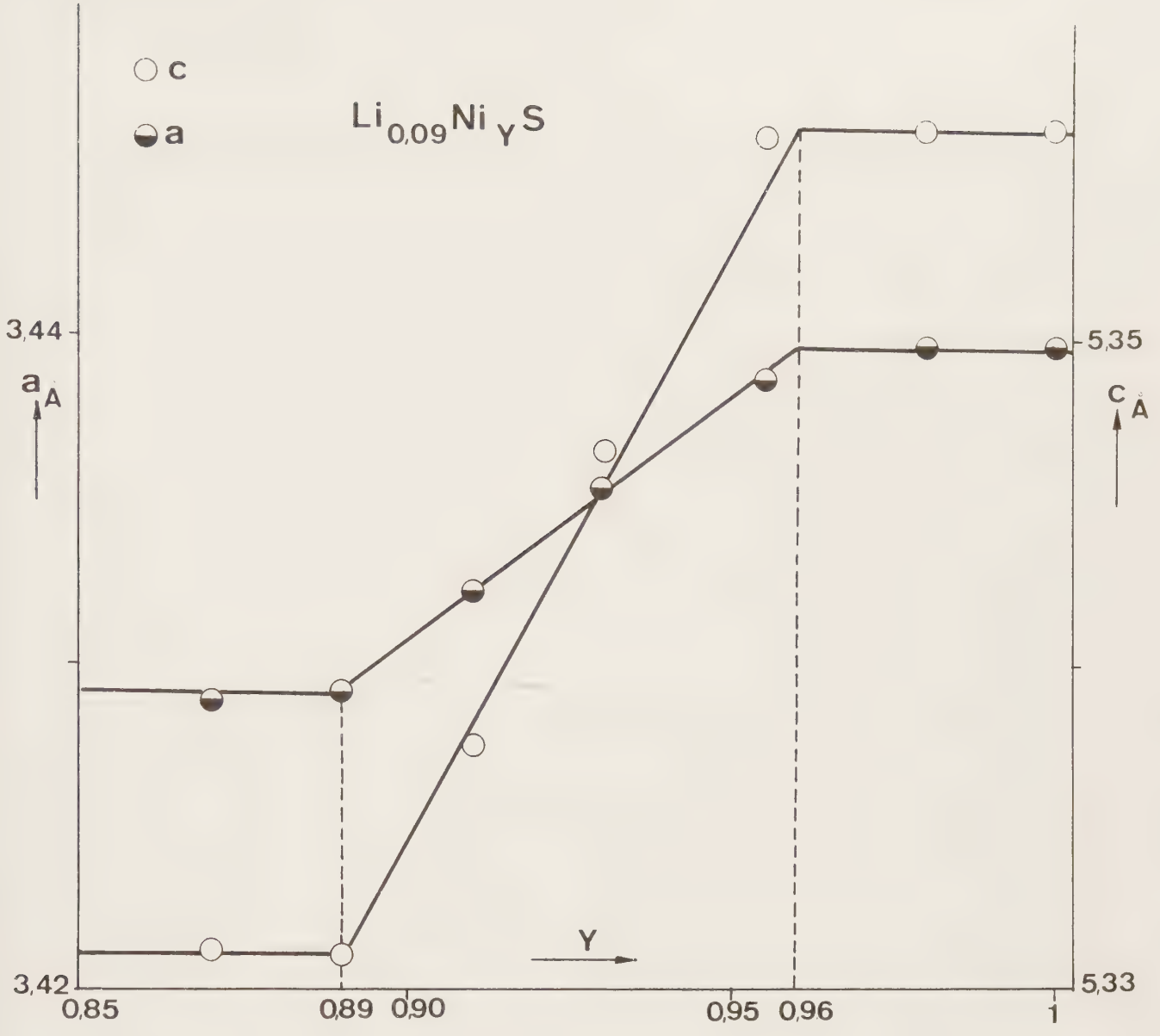


Figure 12 : Variation des paramètres cristallographiques de la série C ($Li_{0,09}Ni_gS$) en fonction de la composition

Dans toutes les séries, les courbes donnant les paramètres en fonction de la composition sont toutes pratiquement rectilignes d'une limite de la phase hexagonale à l'autre. Le tableau II_{11} donne les compositions à la limite de phase et les volumes des mailles élémentaires pour les différentes séries d'échantillons.

Tableau II_{11}

Comparaison entre les différentes séries d'échantillons

Série	Limites	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å)^3
$V_xNi_{1-x}S$	$V_{0,057}Ni_{0,943}S$	3,4218	5,3124	1,5479	54,18
	$Ni_{1,000}S$	3,4392	5,3484	1,5551	54,78
$Li_xNi_{1-x}S$	$Li_{0,143}Ni_{0,857}S$	3,4282	5,3312	1,5551	54,26
$Li_{x-0,02}Ni_{1-x}S$	$Ni_{0,98}S$	3,4364	5,3384	1,5529	54,57
	$Li_{0,09}Ni_{0,89}S$	3,4292	5,3310	1,5546	54,28
$Li_{x-0,04}Ni_{1-x}S$	$Ni_{0,96}S$	3,4339	5,3232	1,5502	54,36
	$Li_{0,04}Ni_{0,92}S$	3,4287	5,3313	1,5549	54,27
$Li_{0,035}Ni_yS$	$Li_{0,035}Ni_{0,98}S$	3,4395	5,3562	1,5573	54,87
	$Li_{0,035}Ni_{0,922}S$	3,4304	5,3224	1,5515	54,24
$Li_{0,09}Ni_yS$	$Li_{0,09}Ni_{0,96}S$	3,4398	5,3565	1,5573	54,88
	$Li_{0,09}Ni_{0,89}S$	3,4292	5,3310	1,5546	54,29
$Li_{0,12}Ni_yS$	$Li_{0,12}Ni_{0,94}S$	3,4392	5,3558	1,5573	54,86
	$Li_{0,12}Ni_{0,871}S$	3,4287	5,3306	1,5546	54,27
$Li_{x+0,02}Ni_{1-x}S$	$Li_{0,027}Ni_{0,993}S$	3,4393	5,3554	1,5570	54,86
	$Li_{0,164}Ni_{0,856}S$	3,4303	5,3346	1,5551	54,36
$Li_{x+0,04}Ni_{1-x}S$	$Li_{0,075}Ni_{0,965}S$	3,4392	5,3556	1,5572	54,86
	$Li_{0,143}Ni_{0,987}S$	3,4352	5,3448	1,5559	54,62

III_2 - Comparaison avec les sulfures non substitués

En comparant ces résultats à ceux relatifs aux sulfures non substitués $Ni_{1-x}S$ nous constatons :

a) pour les séries A - B - G - H et $Li_xNi_{1-x}S$ où le rapport métal/soufre est constant une variation beaucoup plus faible des paramètres avec la diminution de la concentration en nickel en particulier pour l'axe C ;

b) pour les séries C - D et E où la concentration en lithium est constante, une variation des paramètres identiques à celle des sulfures $Ni_{1-x}S$;

c) pour les séries A - B - C - D - E et $Li_xNi_{1-x}S$ à la limite de phase du côté riche en soufre, les volumes des mailles élémentaires sont égaux et très voisins du volume de la maille élémentaire du sulfure non dopé ; il en est de même pour les séries C - D - E - G et H à la limite de phase du côté riche en nickel.

d) pour NiS la limite de phase du côté riche en nickel, correspond à la stoéchiométrie c'est-à-dire au rapport nickel/soufre égal à l'unité, alors que pour les sulfures ternaires la limite de phase correspond à un rapport nickel + lithium / soufre supérieur à l'unité.

III_3 - Domaine d'existence de la phase hexagonale dans le diagramme ternaire Ni-Li-S

A l'aide des résultats précédents et de ceux trouvés auparavant pour $Ni_{1-x}S$ et $Li_xNi_{1-x}S$, nous avons pu déterminer le domaine de stabilité de la phase hexagonale de type NiAs des composés Li_xNi_yS, dans le diagramme ternaire Ni-Li-S à 540 °C[25].

La figure 13 représente ce domaine de composition. Sur cette figure chaque série d'échantillons A - B - C - D - E - G et H est représentée respectivement par une ligne A - B - C D - E - G et H.

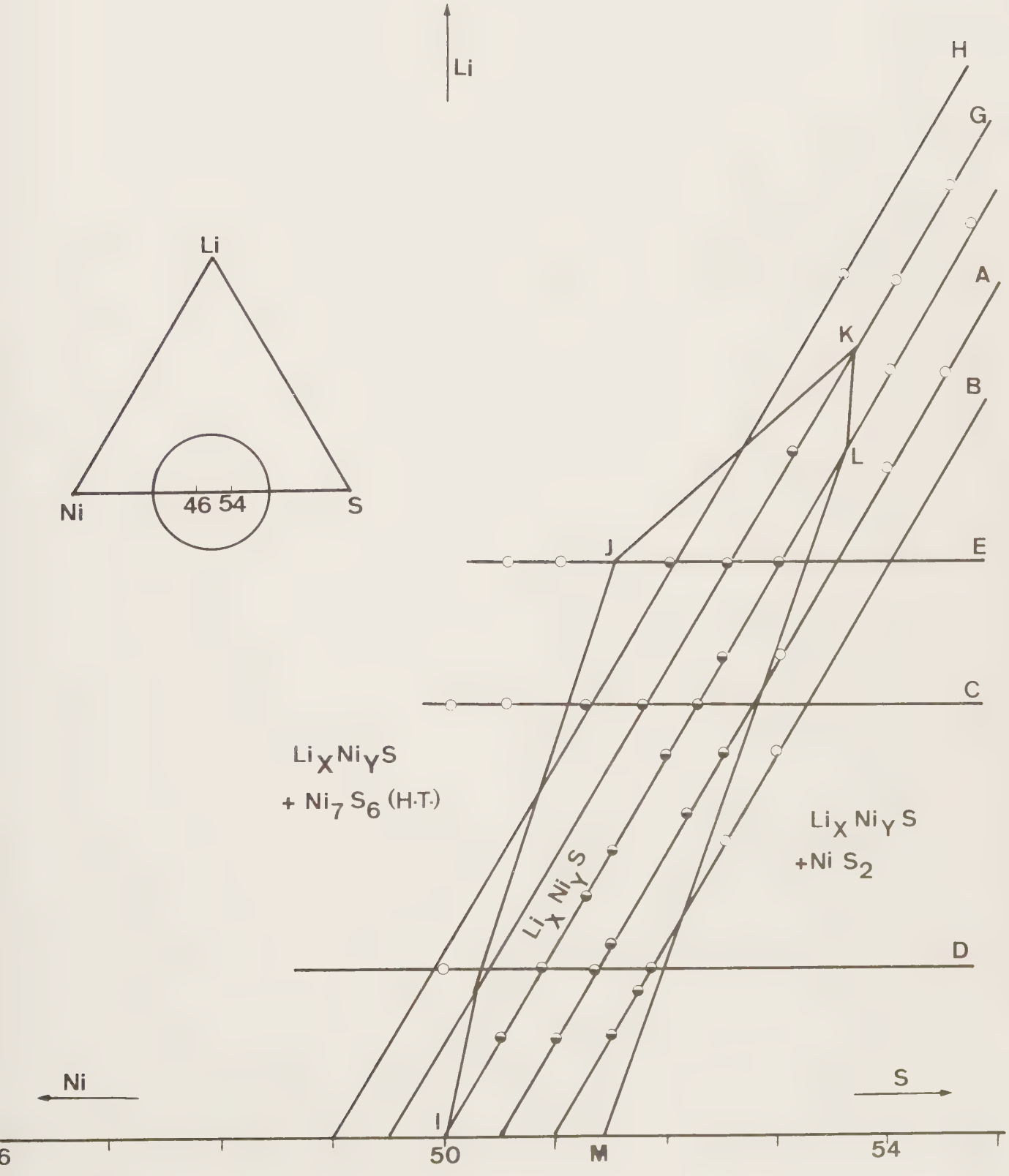


Figure 13 : Domaine d'existence de la phase hexagonale Li_xNi_yS à 540° C

Le diagramme nickel-lithium-soufre étant totalement inconnu nous avons essayé de préciser la nature des phases à l'extérieur du domaine monophasé hexagonal. Du côté riche en nickel l'étude des diagrammes de rayons X nous a permis de mettre en évidence au delà de la ligne IJ, figure 13, l'existence d'un domaine biphasé avec les phases Li_xNi_yS et Ni_7S_6 (H.T.). Du côté riche en soufre, grâce à l'étude des diagrammes de diffraction X, nous avons mis en évidence l'existence d'un domaine biphasé dont nous avons pu caractériser surement les deux phases Li_xNi_yS et NiS_2.

CHAPITRE III
PROPRIETES MAGNETIQUES DES SULFURES DE NICKEL SUBSTITUES PAR LE LITHIUM

I - SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE - DEFINITION ET METHODE DE MESURE

Un corps quelconque liquide, solide ou gaz, s'il est placé dans un champ magnétique $\overrightarrow{H}$ acquiert une certaine aimantation ou intensité d'aimantation $\overrightarrow{I}$ telle que :

$$\overrightarrow{I} = K \overrightarrow{H}$$

K est la susceptibilité magnétique du corps considéré.
Si K est rapporté à l'unité de masse (1 g), K est la susceptibilité massique représentée par χ

$$\overrightarrow{I} = \chi \overrightarrow{H}$$

Il est souvent intéressant de rapporter la susceptibilité non pas à l'unité de masse mais à la masse molaire M du composé étudié :

$$\chi_m = \chi \times M.$$

Considérons une masse m d'une substance de susceptibilité χ placée en un point A d'un champ magnétique non uniforme. Au point A, le champ est $\overrightarrow{H}$. Le long de la ligne de force passant par A, le gradient est $\frac{\partial \overrightarrow{H}}{\partial x}$. La substance est alors soumise à une force de grandeur

$$\overrightarrow{F} = m\chi\overrightarrow{H} \frac{\partial \overrightarrow{H}}{\partial x}$$

Les méthodes de détermination de χ sont basées sur cette formule, la connaissance de $\overrightarrow{H}$, $\frac{\partial \overrightarrow{H}}{\partial x}$ et la mesure de m et $\overrightarrow{F}$ permettent le calcul de χ.

Des mesures de susceptibilité magnétique sur les sulfures dopés et non dopés ont été faites au laboratoire de Chimie physique de Bordeaux* en utilisant un appareil réalisé par PACAULT, LEMANCEAU et JOUSSOT DUBIEN[27][28].

II - CLASSIFICATION DES CORPS D'APRES LEUR SUSCEPTIBILITE MAGNETIQUE

II_1 - Les diamagnétiques

Ces substances sont caractérisées par une susceptibilité négative, petite, de l'ordre de 10^{-6} u.e.m. CGS/g, indépendante du champ $\vec{H}$ et indépendante de la température.

II_2 - Les paramagnétiques

Ces substances sont caractérisées par une susceptibilité χ positive dont la grandeur est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-4}/g et par le fait qu'elle est indépendante du champ $\vec{H}$. Le comportement des paramagnétiques en fonction de la température est variable. En effet, pour certaines substances paramagnétiques la susceptibilité varie avec la température suivant la loi de Curie

$$\chi = \frac{C}{T}$$ où C est la constante de Curie

Nous tenons à remercier Monsieur J. Joussot-Dubien, professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux-Talence, grâce à qui ces mesures ont pu être faites.

ou encore suivant la loi de Curie-Weiss :

$$\chi = \frac{C-\theta}{T}$$ où θ représente le point de Curie.

II_3 - Les ferromagnétiques

Ce sont des corps solides qui sont caractérisés par une susceptibilité magnétique positive très grande, dépendant de la température, du champ $\vec{H}$ et de l'histoire magnétique, thermique et mécanique de l'échantillon. Pour certains composés la susceptibilité magnétique ne varie pas avec la température. Ces corps sont désignés maintenant sous le nom d'antiferromagnétiques.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

La structure non ionique des sulfures hexagonaux $Ni_{1-x}S$ a été établie grâce à des mesures de susceptibilité magnétique[24]. En effet, la configuration des électrons externes du nickel divalent Ni^{2+} est $(3d)^8$; on a donc deux électrons célibataires ce qui devrait donner une susceptibilité paramagnétique moléculaire égale à $3\,300.10^{-6}$ u.e.m. Or pour le sulfure de nickel hexagonal on trouve des valeurs expérimentales de la susceptibilité moléculaire beaucoup plus faibles. R. BENOIT[29] dans une étude magnétique des composés binaires trouve que NiS présente un paramagnétisme faible avec $\chi m = 96.10^{-6}$ u.e.m. C.G.S. à la température ordinaire. Cette valeur est fort discutable car BENOIT n'indique ni la structure ni la composition exacte de son échantillon. M. LAFFITTE[24] a trouvé une valeur de 230.10^{-6} u.e.m.C.G.S Pour notre part en extrapolant les valeurs mesurées pour les sulfures non stoéchiométriques, nous trouvons 250.10^{-6}u.e.m.

J.T. SPARKS et T. KOMOTO[30] pour le monosulfure hexagonal NiS trouve à 300 K une susceptibilité moléculaire égale à 203.10^{-6} u.e.m.C.G.S. Ces deux auteurs ont mis en évidence, grâce à la diffraction des neutrons[31], pour NiS hexagonal une transition antiferromagnétique paramagnétique à 284 K. Cette transition se traduisant par un brusque accroissement de 15 % de la susceptibilité magnétique pour la température considérée.

Il semble donc que le nickel dans ce composé soit loin d'être sous forme ionique. Cette hypothèse est d'ailleurs confirmée par la distance Ni-S qui est nettement inférieure à la somme des rayons ioniques Ni^{2+} et S^{2-} ainsi que par des mesures de résistivité électrique.

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique sur des sulfures non stoéchiométriques $Ni_{1-x}S$ et sur des sulfures dopés de type $Li_xNi_{1-x}S$ et Li_xNi_yS.

III_1 - Cas de $Ni_{1-x}S$

Les résultats des mesures sont reportés dans le tableau III_1

Tableau III_1

Susceptibilité molaire de $Ni_{1-x}S$

Composition	$\chi_m.10^6$ (u.e.m.C.G.S.)
$Ni_{0,98}S$	229
$Ni_{0,96}S$	208
$Ni_{0,95}S$	198
$Ni_{0,90}S$	212
$Ni_{0,882}S$	220
$Ni_{0,85}S$	236
$Ni_{0,834}S$	248
$Ni_{0,81}S$	257

Sur la figure 14 nous avons porté la susceptibilité molaire en fonction de la composition.

Le graphe de la figure 14 se décompose en deux parties: la droite I qui correspond à la phase non stoéchiométrique hexagonale $Ni_{1-x}S$ et le droite II qui correspond au mélange biphasé $Ni_{1-x}S$ et NiS_2.

L'intersection des droites I et II nous permet de retrouver la limite de la composition de la phase hexagonale $Ni_{1-x}S$; nous trouvons $Ni_{0,942}S$. Ce résultat est en excellent accord avec la limite déterminée à l'aide des paramètres cristallographiques par M. LAFFITTE[12] : $Ni_{0,943}S$.

Dans la phase $Ni_{1-x}S$ la susceptibilité decroît avec une variation de l'ordre de 25 % entre les limites de phase. Par contre, dans le domaine biphasé la susceptibilité croît avec la concentration en NiS_2 ce qui est normal car NiS_2 est nettement plus ionique que NiS.

III_2 - Cas de $Li_xNi_{1-x}S$

Les résultats des mesures sont rassemblés dans le talbeau III_2

Tableau III_2

Susceptibilité magnétique molaire de $Li_xNi_{1-x}S$

Composition	$\chi_m.10^6$ (u.e.m.C.G.S.)
$Li_{0,02}Ni_{0,98}S$	213
$Li_{0,04}Ni_{0,96}S$	202
$Li_{0,05}Ni_{0,95}S$	204
$Li_{0,08}Ni_{0,92}S$	184
$Li_{0,10}Ni_{0,90}S$	188
$Li_{0,12}Ni_{0,88}S$	174
$Li_{0,14}Ni_{0,86}S$	159
$Li_{0,16}Ni_{0,84}S$	157
$Li_{0,166}Ni_{0,834}S$	160
$Li_{0,19}Ni_{0,81}S$	157

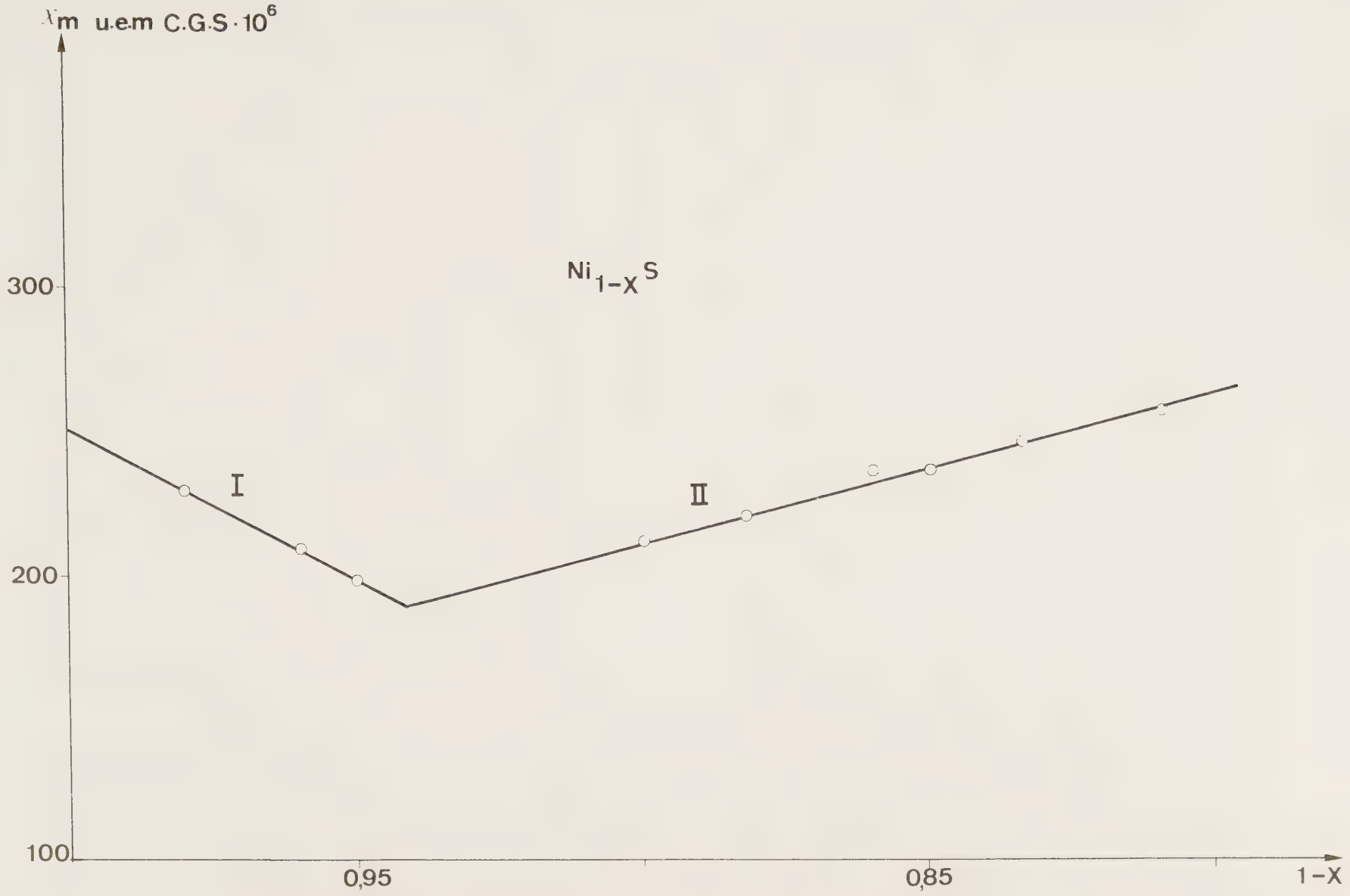


Figure 14 : Susceptibilité magnétique molaire de $Ni_{I-x}S$ en fonction de la composition

Sur la figure 15 nous avons porté la susceptibilité magnétique en fonction de la proportion x de lithium introduite. Cette figure nous permet de retrouver à 2/1000 près la limite de la phase hexagonale déterminée cristallographiquement. En comparant ces résultats à ceux trouvés pour $Ni_{1-x}S$ on voit que les valeurs de la susceptibilité sont identiques dans le sulfure substitué et non substitué ; les composés $Li_xNi_{1-x}S$ sont toujours paramagnétiques. A l'intérieur de la phase hexagonale on a toujours une décroissance de χ_m avec la diminution de la concentration en nickel. Dans le sulfure $Ni_{1-x}S$ lorsque le rapport Ni/S diminue de 1 %, χ_m diminue de $10,3.10^{-6}$. Par contre, dans $Li_xNi_{1-x}S$ lorsque le rapport Ni/S diminue de 1 %, χ_m diminue de $4,7.10^{-6}$ ce qui est deux fois plus faible.

L'introduction du lithium ne modifie pas le caractère non ionique des monosulfures de nickel.

III_3 - Etude d'autres séries

Nous avons effectué des mesures de susceptibilité magnétique sur trois autres séries de sulfure de nickel substitué par le lithium :

- la série A, de type $Li_{x-0,02}Ni_{1-x}S$
- la série B, de type $Li_{x-0,04}Ni_{1-x}S$
- la série C, de type $Li_{0,09}Ni_yS$

Pour les séries A et B, qui sont du même type que $Li_xNi_{1-x}S$ avec 2 % et 4 % de lacunes de nickel supplémentaire, nous avons retrouvé les mêmes résultats à savoir une décroissance de la susceptibilité magnétique avec la diminution du rapport Ni/S. Pour la série A lorsque le rapport Ni/S diminue de 1 %, χ_m diminue de $4,7.10^{-6}$, pour la série B χ_m diminue de 5.10^{-6} valeurs analogues à celle trouvée pour $Li_xNi_{1-x}S$.

Le tableau III_3 donne les valeurs de la susceptibilité magnétique molaire pour la série C, $Li_{0,09}Ni_yS$.

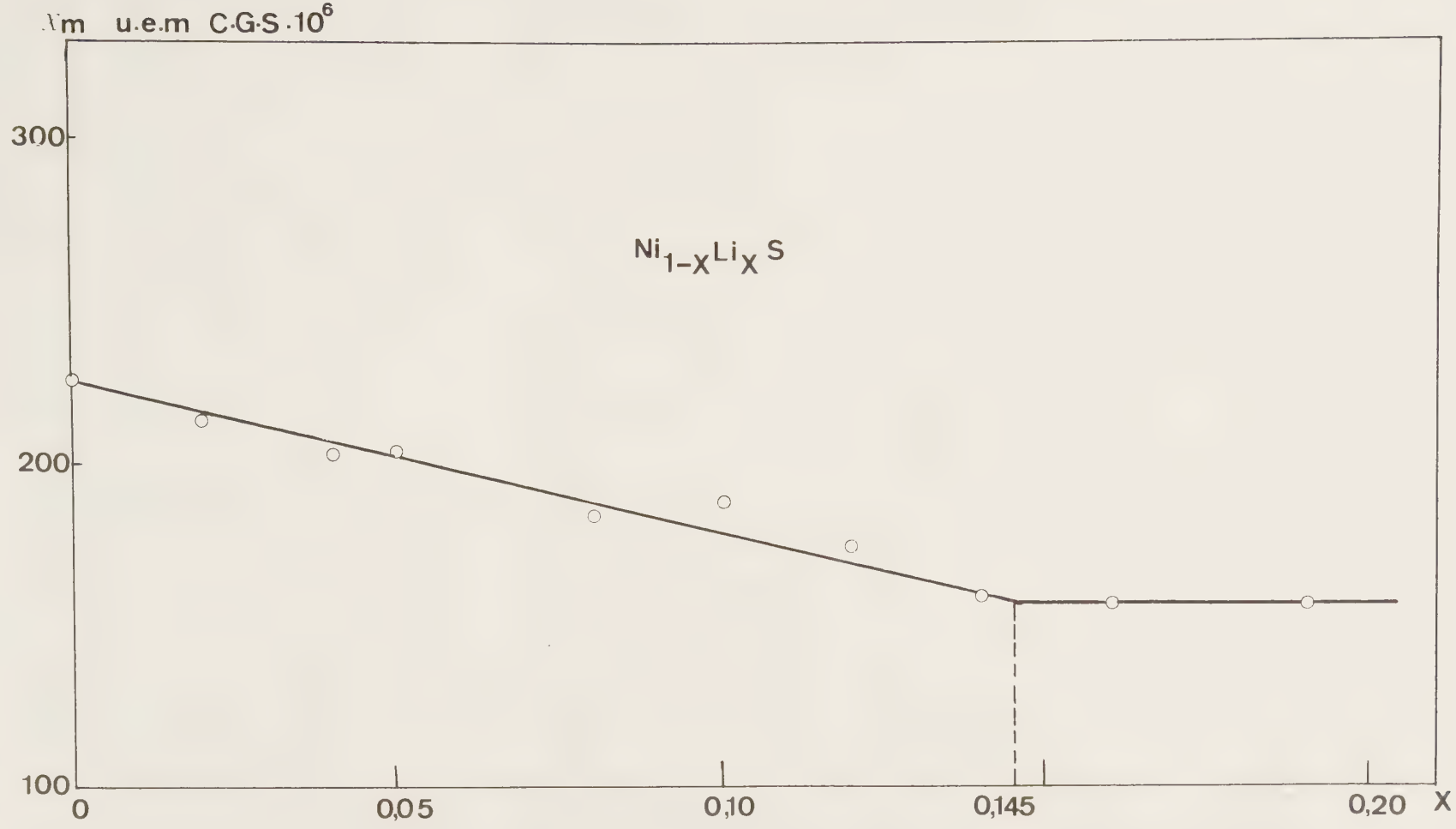


Figure 15 : Susceptibilité magnétique molaire de $Ni_{1-x}Li_xS$ en fonction de la composition

Tableau III_3

Susceptibilité magnétique molaire de $Li_{0,09}Ni_yS$ (série C)

Composition	$\chi_m.10^6$ u.e.m.C.G.S.
$Li_{0,09}Ni_{0,87}S$	175
$Li_{0,09}Ni_{0,89}S$	176
$Li_{0,09}Ni_{0,91}S$	184
$Li_{0,09}Ni_{0,93}S$	201
$Li_{0,09}Ni_{0,955}S$	212
$Li_{0,09}Ni_{0,98}S$	197
$Li_{0,09}Ni_{1,00}S$	173

Sur la figure 16 nous avons porté χ_m en fonction de la composition pour la série C. En examinant la figure 16 on voit que les abscisses des cassures observées sur les courbes correspondent exactement aux limites de stabilité de la phase hexagonale à savoir $Li_{0,09}Ni_{0,89}S$ et $Li_{0,09}Ni_{0,98}S$. On note aussi que χ_m croît avec l'augmentation du rapport Ni/S. Pour une variation de 1 % du rapport Ni/S, χ_m varie de 6.10^{-6}.

Conclusion

Les mesures de susceptibilité magnétiques nous ont permis de confirmer les limites de composition de la phase hexagonale, déterminées cristallographiquement, dans les sulfures de nickel substitué par le lithium. Elles nous montrent aussi que l'introduction du lithium dans le réseau du monosulfure de nickel ne modifie pas le caractère non ionique de la liaison métal-soufre. Les sulfures de nickel substitués par le lithium sont paramagnétiques comme les sulfures de nickel non stoéchiométriques.

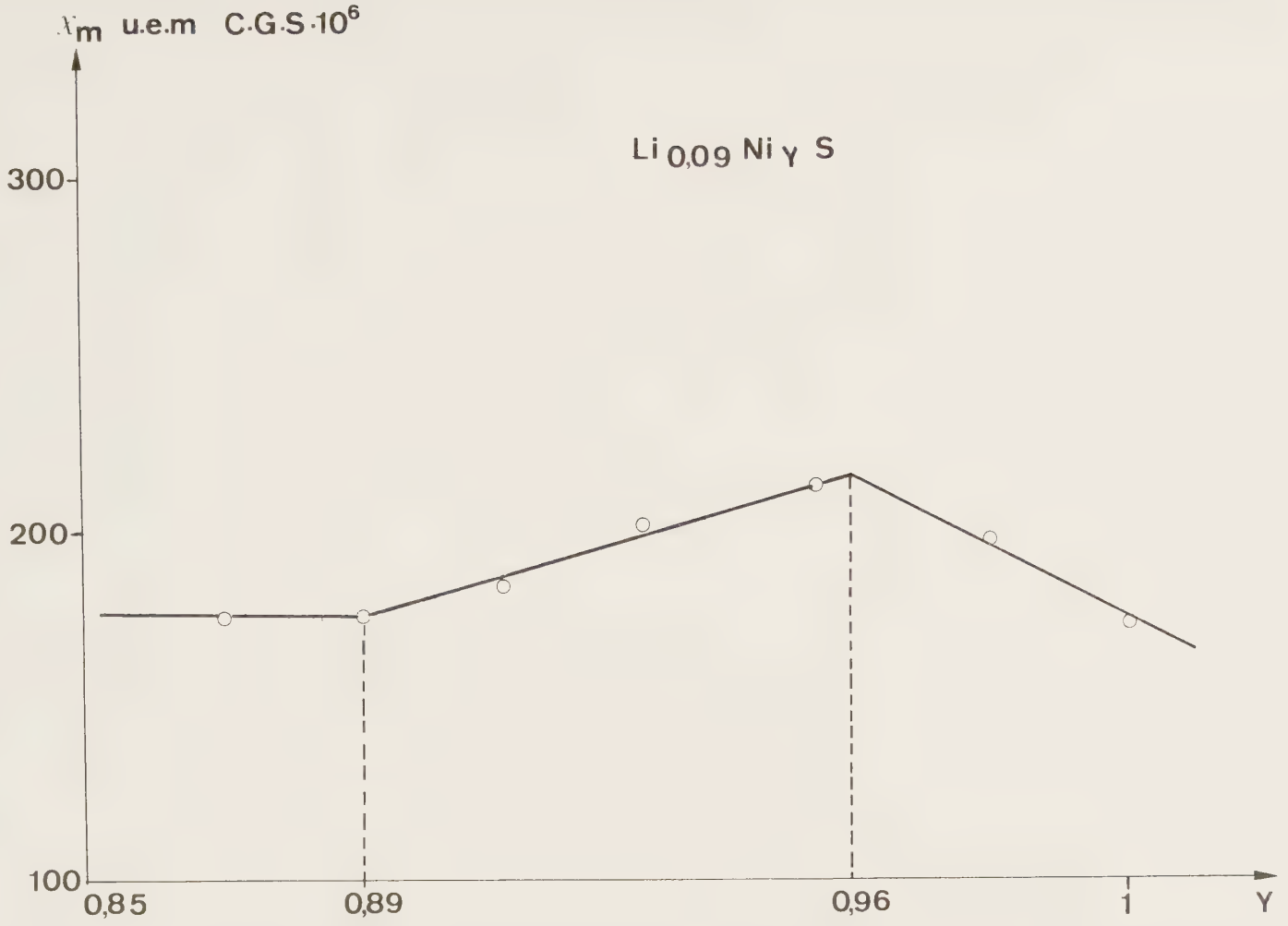


Figure 16 : Susceptibilité magnétique molaire de $Li_{0,09}Ni_yS$ en fonction de la composition

CHAPITRE IV
SUBSTITUTION DE SELENIUM DANS LE MONOSULFURE DE NICKEL HEXAGONAL

Nous venons de voir que l'introduction du lithium, dans le réseau du monosulfure de nickel hexagonal, élargissait considérablement le domaine de stabilité de la phase de type NiAs. Nous allons étudier maintenant la substitution du soufre par le sélénium dans le réseau du monosulfure de nickel. On peut prévoir a priori l'existence d'une solution solide continue : en effet les composés non stoéchiométriques $Ni_{1-x}S$ et $Ni_{1-x}Se$ ont la même structure et présentent le même type de défaut, à savoir : des lacunes de nickel.

KLEMM[10] a mis en évidence, en 1962, l'existence d'une solution solide continue entre NiS_2 tet $NiSe_2$, ces deux composés ayant la structure cubique de la pyrite. Lorsque l'on passe de NiS_2 à $NiSe_2$, on a une augmentation du volume de la maille élémentaire de 15 %. Lors du passage de $NiS_{1,02}$ à $NiSe_{1,02}$, l'augmentation du volume de la maille élémentaire est de 13,5 %.

Cette étude a été entreprise en collaboration avec J.V. CORDONNIER.

I - STRUCTURE DU SELENIURE DE NICKEL

Les études cristallographiques du monoséléniure de nickel hexagonal de type NiAs (groupe spatial P $6_3/mmc$), entreprise à 550 °C par GRØNVOLD et JACOBSEN[32], ont montré que

la phase non stoéchiométrique $NiSe_{1+x}$ s'étend de $NiSe_{1,02}$ à $NiSe_{1,30}$, avec passage aux environs de $NiSe_{1,20}$ de la symétrie hexagonale P $6_3/mmc$ à une symétrie monoclinique C $2/m$. Ces études ont mis en évidence, pour le composé $NiSe_{1,15}$, l'existence d'une surstructure orthorhombique mettant en jeu 18 mailles élémentaires hexagonales. Enfin, ils ont montré, à l'aide de mesures de densité, que la non stoéchiométrie est due à des lacunes de nickel. Ces résultats ont été confirmés par une étude récente effectuée à 590 °C par GRØNVOLD, MOLLERUD et RØST[33].

II - PREPARATION DES COMPOSES

Nous avons entrepris la préparation à 600 °C, d'une série de composés ternaires du type $Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$. Nous avons choisi cette valeur de la température, afin de ne pas être gênés par la surstructure qui apparaît à basse température pour le composé $NiSe_{1,15}$ et qui disparaît au-dessus de 550 °C.

Enfin, nous avons pris le rapport $\frac{Ni}{S+Se}$ égal à 1,02 car pour une valeur égale à l'unité, nous avons constaté qu'on se trouvait dans un domaine biphasé du diagramme ternaire Ni-S-Se, fait ultérieurement confirmé par les travaux de K. HAUGSTEN et E. RØST[53].

Les échantillons sont préparés par synthèse directe à partir de soufre (99,9999 %), de nickel (99,999 %) et de sélénium (99,999 %). Des traces d'oxyde de nickel ayant été détectées aux rayons X lors des premières préparations, nous avons été amenés à purifier le nickel utilisé par chauffage à 600 °C, sous un courant d'hydrogène U sec pendant 15 heures.

Les quantités de réactifs relatives à la composition désirée et déterminées à l'aide de la relation :

$$Ni + 1,02\,(1-x)S + 1,02\,xSe \longrightarrow Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$$

sont mises en présence dans des ampoules en vycor .

Ces ampoules sont scellées après un dégazage poussé

et portées à 600 °C pendant 10 jours dans un four électrique. Après trempe à la température ambiante, le composé obtenu est broyé au mortier d'agate, puis reporté à 600 °C sous vide pendant 3 jours pour améliorer son état cristallin.

III - RESULTATS

La mesure des paramètres cristallographiques a été faire à l'aide d'un diffractomètre θ60 de la Compagnie Générale de Radiologie. Le rayonnement X utilisé est celui du cuivre (λ = 1,5405 Å). Il est fourni par un tube scellé à microfoyer linéaire, de 1200 W/mm^2 de densité de charge. L'étalonnage a été fait avec de l'oxyde de zinc. Les valeurs des paramètres sont rassemblées dans le tableau IV_1.

Tableau IV_1 : Paramètres cristallographiques de $Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$ à 600 °C

Composition	a(Å)	c(Å)	c/a
$NiS_{1,02}$	3,4365	5,3364	1,5528
$Ni(S_{0,95}Se_{0,05})_{1,02}$	3,4445	5,3380	1,5497
$Ni(S_{0,90}Se_{0,10})_{1,02}$	3,4570	5,3480	1,5470
$Ni(S_{0,85}Se_{0,15})_{1,02}$	3,4640	5,3520	1,5450
$Ni(S_{0,80}Se_{0,20})_{1,02}$	3,4780	5,3540	1,5394
$Ni(S_{0,75}Se_{0,25})_{1,02}$	3,4905	5,3556	1,5343
$Ni(S_{0,60}Se_{0,40})_{1,02}$	3,5240	5,3580	1,5204
$Ni(S_{0,50}Se_{0,50})_{1,02}$	3,5460	5,3580	1,5110
$Ni(S_{0,40}Se_{0,60})_{1,02}$	3,5695	5,3612	1,5019
$Ni(S_{0,20}Se_{0,80})_{1,02}$	3,6120	5,3585	1,4835
$Ni(S_{0,10}Se_{0,90})_{1,02}$	3,6342	5,3590	1,4746
$NiSe_{1,02}$	3,6575	5,3540	1,4638

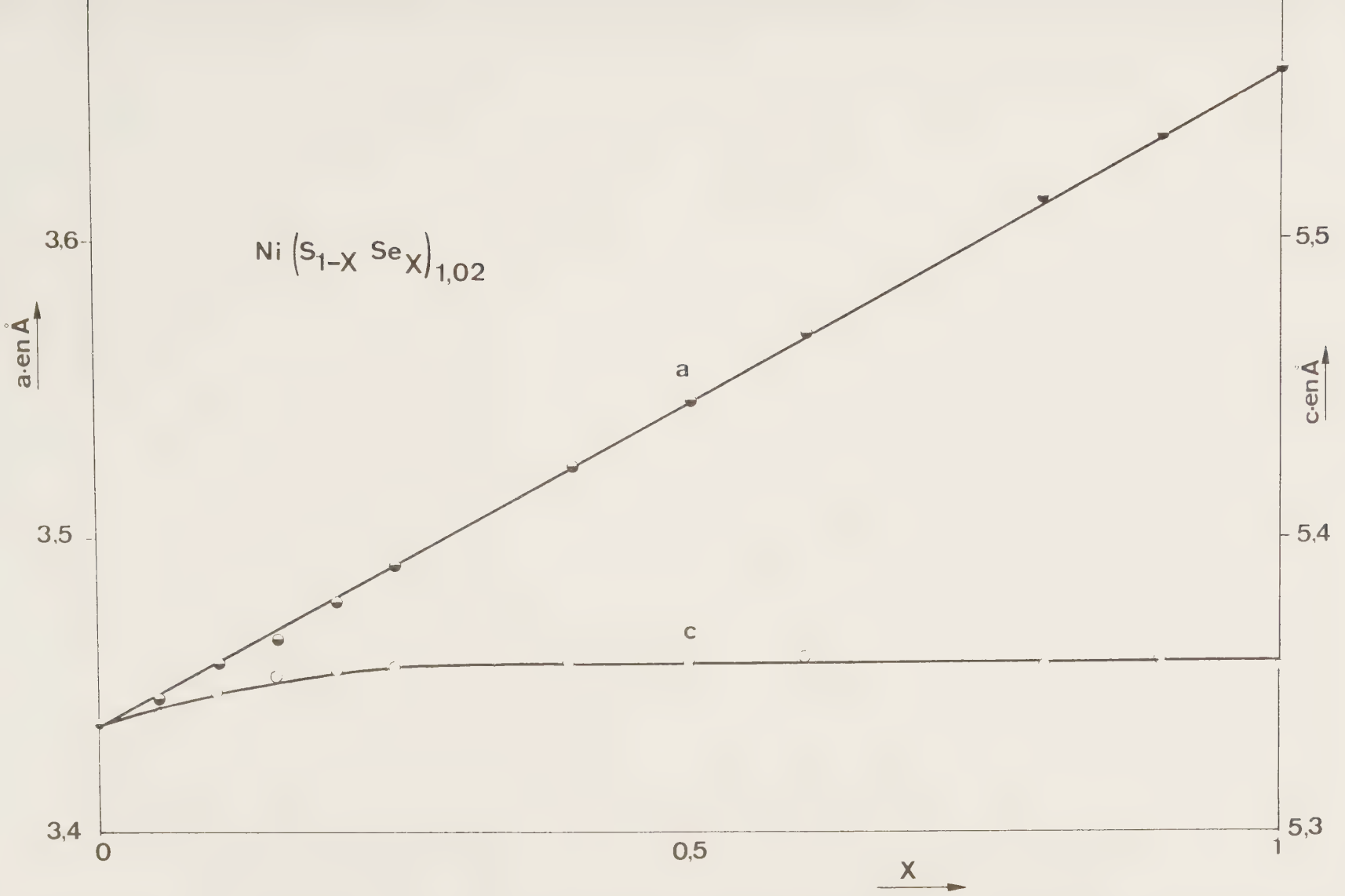


Figure 17 : Paramétres cristallographiques de $Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$ en fonction de la composition

Sur la figure 17 nous avons porté les variations des paramètres a et c en fonction de la composition x.

On note, pour a, une croissance linéaire avec la composition entre les valeurs relevées pour $NiS_{1,02}$ et $NiSe_{1,02}$ alors que pour c une valeur voisine de celle de $NiSe_{1,02}$, est atteinte dans le composé $Ni(S_{0,85}Se_{0,15})_{1,02}$. La maille croît d'une façon plus importante suivant l'axe a lors du passage de $NiS_{1,02}$ à $NiS_{1,02}$.

D'après ces résultats, on peut conclure à l'existence d'une solution solide continue entre $NiS_{1,02}$ et $NiSe_{1,02}$. On passe donc de $NiS_{1,02}$ à $NiSe_{1,02}$ de façon continue, tout en conservant la structure NiAs[34].

Conclusion

Les résultats des mesures cristallographiques, effectuées sur des ternaires du type $Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$, nous ont montré qu'il y a un passage continu entre $NiS_{1,02}$ et $NiSe_{1,02}$. Ce résultat est conforme à celui que nous avions prévu a priori. Nous avions déjà observé une solution solide continue, de structure NiAs, entre $Ni_{1+x}Te$ et $Co_{1+x}Te$[54]. Il en est de même dans les systèmes fer-nickel-sélénium[55], nickel-sélénium-tellure[40], cobalt-nickel-sélénium[56] et fer-nickel-soufre[9]. Ceci semble être un phénomène général dans les chalcogénures des métaux de transition, à structure NiAs, qui présentent tous des phases nonstoéchiométriques dues à des lacunes de métal. On peut donc

prévoir, à haute température, dans le diagramme ternaire nickel-soufre-sélénium, l'existence d'une solution solide continue, à structure NiAs, entre NiS et $NiS_{1,06}$ et $NiSe_{1,02}$ et $NiSe_{1,30}$.

CHAPITRE V

ETUDE DES DEFAUTS DE STRUCTURE

Nous avons supposé jusqu'à présent que le lithium introduit dans le réseau du monosulfure de nickel hexagonal se placait sur un site de nickel et qu'il y avait substitution du nickel par le lithium dans le réseau. Cette supposition était basée sur une analogie avec l'oxyde de nickel dopé par le lithium. Mais en est-il de même dans le cas du sulfure ?

Aussi après avoir déterminé, à l'aide de mesures de paramètres cristallographiques et de susceptibilité magnétique, le domaine d'existence de la phase hexagonale de type NiAs dans le diagramme ternaire nickel-lithium-soufre à 540 °C, nous avons cherché à déterminer, grâce à des mesures de masse volumique , s'il y avait effectivement substitution du nickel par le lithium dans le réseau du sulfure de nickel et si cette substitution ne créait pas de défauts supplémentaires.

A - ETUDE DU TERNAIRE Ni-Li-S

I - METHODE EXPERIMENTALE

Les mesures de masse volumique ont été effectuées en utilisant le principe de la poussée d'Archimède[22]. Un petit pycnomètre, suspendu au fléau d'une balance par un fil de nylon de 8/100 mm de diamètre (ainsi l'erreur introduite par la profondeur d'immersion variable de ce fil de suspension devient

négligeable) est immergé dans un liquide : le liquide pycnométrique.

Ce pycnomètre est en verre : dans sa partie inférieure est enfermée de la grenaille de plomb en quantité telle que vide il ne flotte pas. Le liquide utilisé doit avoir une faible tension superficielle, une faible viscosité et une densité aussi grande que possible. La difficulté de réaliser ces conditions plus ou moins contradictoires nous a amené à un compromis et nous avons finalement adopté l'orthodiethylphtalate. Le volume de liquide utilisé est relativement important (500 cm^3) et joue le rôle de volant thermique, ce qui permet de réduire l'influence d'une faible variation de la température extérieure. Un thermomètre gradué au 1/10e de degré Celsius permet de repérer la température dans le liquide. Le récipient contenant le liquide pycnométrique est placé dans un bain thermorégulé, figure 18

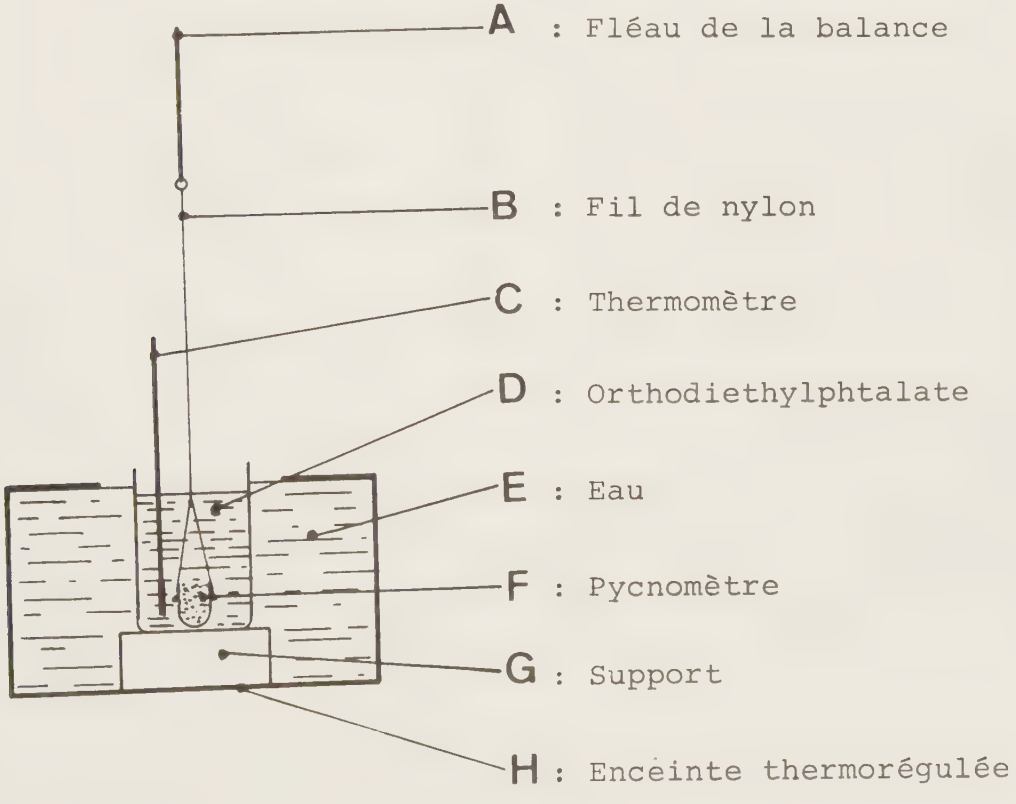


Figure 18 : Montage utilisé pour les mesures de densité

La poudre placée dans le pycnomètre est soigneusement dégazée, par un pompage prolongé (une nuit) à l'aide d'un groupe de vide, constitué d'une pompe à palettes et d'un piège à azote liquide, grâce à l'appareil représenté sur la figure 19. Le pycnomètre est alors rempli de liquide par rotation du réservoir excentré autour de l'axe de son support rodé. Ensuite, on l'immerge dans un bécher contenant le liquide pycnométrique. Tout l'appareil est enfermé dans une enceinte isolée. Les mesures ne sont d'ailleurs faites que lorsque le liquide et le sulfure sont à la même température.

Nous avons au préalable déterminé la masse volumique de l'orthodiéthylphtalate en fonction de la température, tableau V_1 ; de même un étalonnage de la poussée exercée sur le pycnomètre vide a été effectué en fonction de la température.

Tableau V_1

Masse volumique en g/cm^3 de l'orthodiéthylphtalate en fonction de la température

Température en °C	Masse volumique en g/cm^3
19,60	1,1188
20,95	1,1175
22,30	1,1163
23,30	1,1154

Pour juger la validité de la méthode nous avons mesuré la masse volumique d'une poudre et d'un solide dont les valeurs de la masse volumique sont bien connues.

1° Essai sur du chlorure de sodium en poudre

Nous avons trouvé une masse volumique de 2,162 (la masse volumique théorique étant de 2,165).

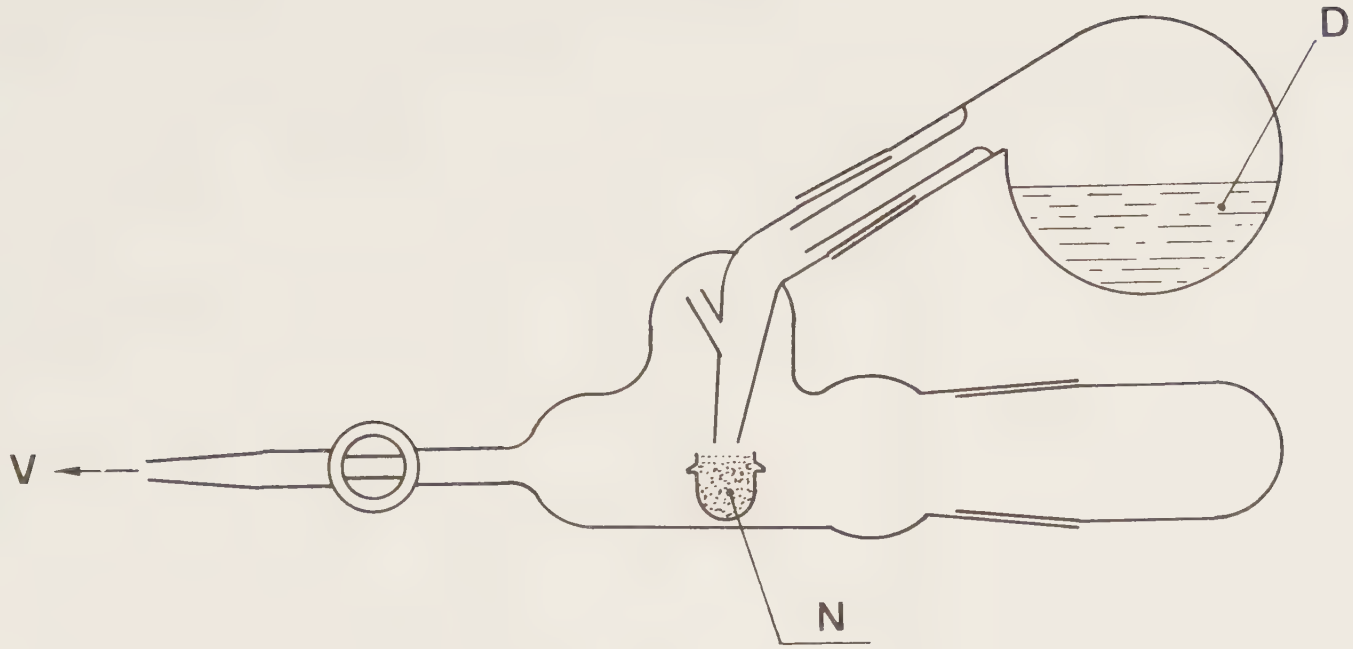


Figure 19 : Appareil destiné au remplissage des pycnométres sous vide

D : Orthodiéthylphtélate

N : Pycnomètre

V : Vide

2° Essai sur de l'aluminium en plaque (99,999 %)

Nous avons utilisé l'aluminium en plaque afin de pouvoir vérifier rapidement si le liquide pycnométrique n'était pas souillé par les poudres utilisées. Ceci permet de faire des contrôles rapides, car le dégazage n'est pas nécessaire : il suffit de nettoyer le morceau d'aluminium avec de l'éther. Nous avons trouvé une masse volumique de 2,703 (la masse volumique théorique est de 2,702). On voit qu'il y a un très bon accord entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques des masses volumiques.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LES COMPOSES $Li_xNi_{1-x}S$

II_1 - Résultats

Nous avons rassemblé les résultats de nos mesures ainsi que ceux relatifs à $Ni_{1-x}S$ dans le tableau V_2 et sur la figure 20[35].

Tableau V_2

Résultats des mesures de masses volumiques

Composition	Volume en $Å^3$	d calculée	d mesurée	Δd	$\Delta d' = \Delta d - 1,85$ en %
NiS	54,78	5,502	5,400	1,85	0
$Li_{0,05}Ni_{0,95}S$	54,62	5,361	5,076	5,31	3,46
$Li_{0,08}Ni_{0,92}S$	54,48	5,280	4,929	6,64	4,79
$Li_{0,10}Ni_{0,90}S$	54,41	5,224	4,822	7,73	5,88
$Li_{0,12}Ni_{0,88}S$	54,34	5,167	4,700	9,03	7,18

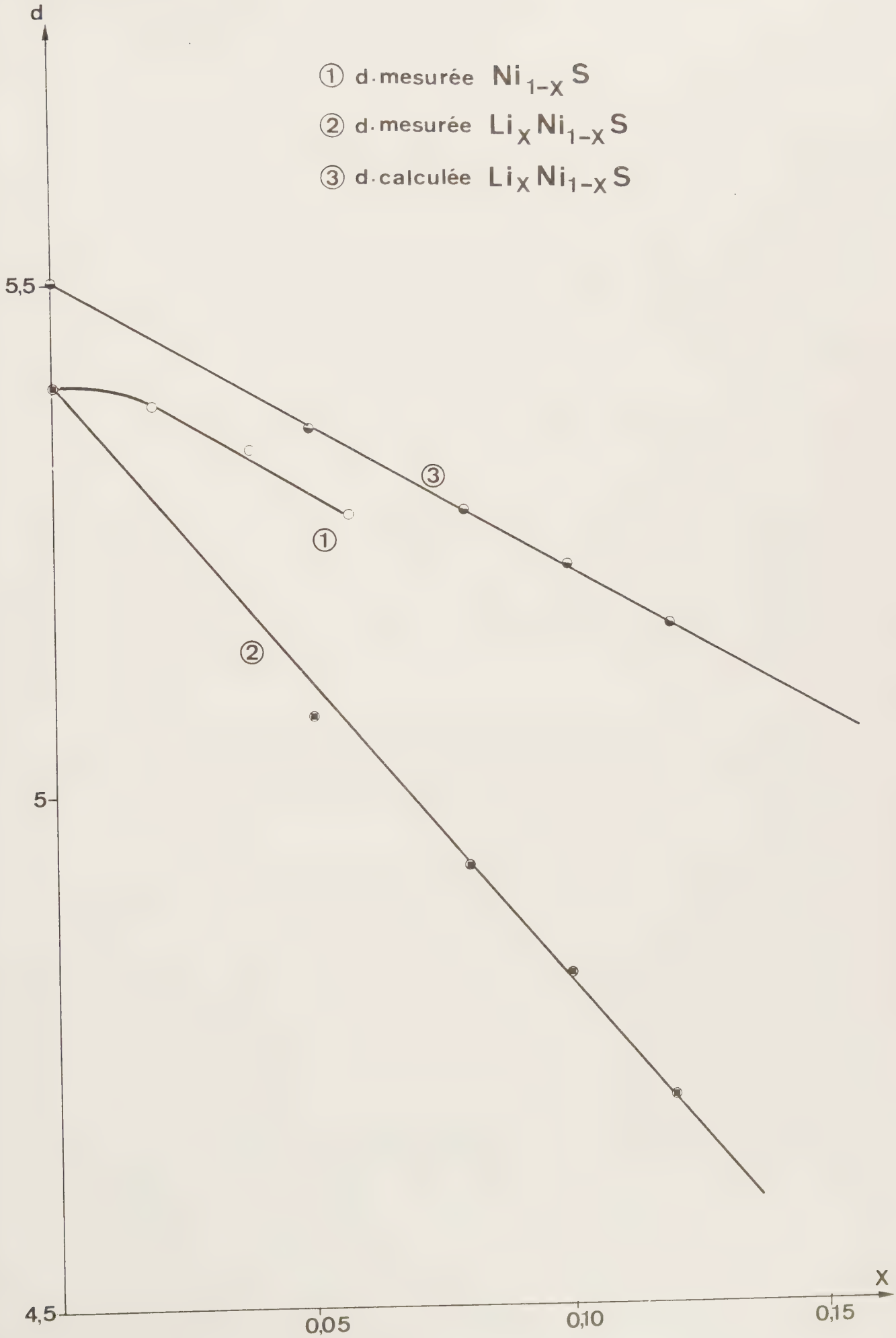

d
① d.mesurée $Ni_{1-x}S$
② d.mesurée $Li_xNi_{1-x}S$
③ d.calculée $Li_xNi_{1-x}S$
5,5
5
4,5
0,05
0,10
0,15
X
①
②
③

Figure 20

Les valeurs de la masse volumique, d_{cal}, ont été calculées en supposant que dans le composé $Li_xNi_{1-x}S$ il y a x sites métalliques occupés par du lithium et 1-x sites par du nickel, tandis que tous les sites de non-métal sont occupés par du soufre (cette hypothèse correspond à la droite III de la figure 20). Les droites I et II représentent respectivement les valeurs mesurées, d_{mes}, de la masse volumique pour $Ni_{1-x}S$ et $Li_xNi_{1-x}S$.

Si cette hypothèse était vérifiée, les droites II et III de la figure 20 seraient parallèles et $\Delta d = \frac{d_{cal}-d_{mes}}{d_{cal}}$ serait constant, ce qui n'est pas le cas puisque Δd est toujours positif et augmente avec x, c'est-à-dire avec la concentration en lithium. Cette remarque nous a conduit à chercher une autre hypothèse pour essayer d'expliquer les valeurs trouvées des masses volumiques mesurées. L'examen de la figure 20 amène les remarques suivantes :

a) les points expérimentaux, droite II, sont bien alignés : cela veut dire que l'on a les mêmes types de défauts pour tous les composés de la série $Li_xNi_{1-x}S$.

b) la droite II est nettement au-dessus de la droite III, ce qui exclut la prédominance des insertions, dans ce cas la droite II se trouverait au-dessus de la droite III et des substitutions, les droites II et III seraient confondues. On doit donc s'orienter vers un modèle lacunaire lié à la concentration en lithium pour expliquer les défauts de ces composés. Ceci concorde d'ailleurs avec le fait que Δd augmente avec x.

c) la droite II se situe aussi au-dessous de la droite I : les composés $Li_xNi_{1-x}S$ présentent plus de lacunes que les composés $Ni_{1-x}S$.

II_2 - Essai d'interprétation

Le sulfure de nickel stoéchiométrique, NiS, présente une certaine quantité de lacunes métalliques et non métalliques en nombre égal (1,85 % environ) qui sont des "défauts d'origine". Dans la phase non-stoéchiométrique, $Ni_{1-x}S$, ces "défauts d'origine" sont présents ainsi que des lacunes de nickel. Aussi nous avons calculé un $\Delta d'$, qui élimine ces "défauts d'origine" et qui n'est lié qu'aux défauts créés par l'introduction du lithium dans le réseau du sulfure de nickel. On a :

$$\Delta d' = \Delta d - 1,85$$

On trouve alors un rapport simple entre $\Delta d'$ et $x = \frac{Li}{S} = [Li]$

$$\Delta d' = \frac{Li}{S} 0,6 = 0,6\ x.$$

$\Delta d'$ est toujours positif, comme Δd, tableau V_2. On peut dire alors que l'introduction d'un atome de lithium dans le réseau du sulfure de nickel crée 0,6 lacune métallique et non métallique supplémentaire.

Le tableau V_3 donne les valeurs de la masse volumique calculée avec cette hypothèse (0,6 lacune de chaque type par atome de lithium) et montre que le nouveau Δd obtenu reste pratiquement constant et très voisin de la valeur trouvée pour NiS, ce qui est en accord avec la constance des "défauts d'origine".

Ces résultats sont traduits sur la figure 21 où nous voyons que les droites I (masse volumique mesurée) et II (masse volumique calculée avec l'hypothèse de 0,6 lacune métallique et non métallique par atome de lithium) sont bien parallèles, le décalage entre les deux droites correspondant à la permanence des "défauts d'origine".

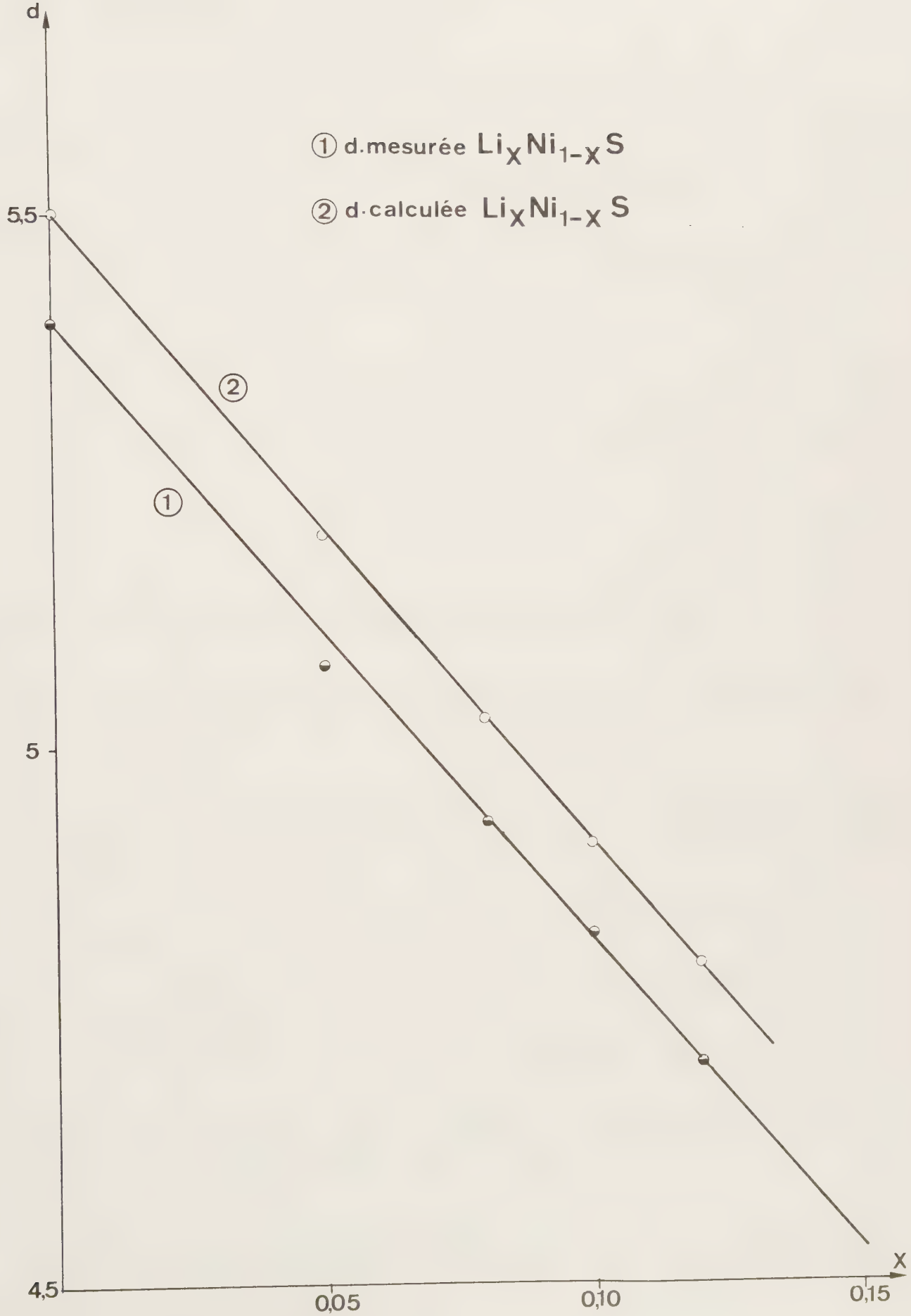

d
① d.mesurée $Li_xNi_{1-x}S$
② d.calculée $Li_xNi_{1-x}S$
5,5
5
4,5
0,05
0,10
0,15
X
①
②

Figure 21

Tableau V_3

Composition	Volume ($\mathring{A}^3$)	d calculée	d mesurée	Δd %
NiS	54,78	5,502	5,400	1,85
$Li_{0,05}Ni_{0,95}S$	54,62	5,200	5,076	2,38
$Li_{0,08}Ni_{0,92}S$	54,48	5,026	4,929	1,92
$Li_{0,10}Ni_{0,90}S$	54,41	4,910	4,822	1,80
$Li_{0,12}Ni_{0,88}S$	54,34	4,795	4,700	1,85

III - EBAUCHE D'UNE INTERPRETATION PLUS RIGOUREUSE

III_1 - Description usuelle des défauts dans la chimie de l'état solide

Nous allons résumer rapidement les notations utilisées par KRÖGER et VINK[36,37,38] pour décrire les défauts dans l'état solide.

Les symboles ^{x}, $'$, $^{\cdot}$ indiquent respectivement une charge nulle, négative, positive.

Pour un composé MX les différents cas suivants peuvent se présenter :

a) V_M , V_X : lacune de M et X ; par exemple : V''_{Ni}, $V^{\cdot\cdot}_S$

b) M_i, X_i, L_i, : M, X et une impureté L en position interstitielle ; par exemple $Ni^{\cdot\cdot}_i$, S''_i , $Li^{\cdot}_i$.

c) L_M, Z_X : impuretés L et Z dans un site M et X ; par exemple : Li_{Ni} représente un lithium sur un site nickel dans le réseau.

d) M_X, X_M : défaut antistructural

e) association de défaut ponctuel : $(V_M L_M)$, $(L_M X_i)$ ...

f) des électrons libres e' et des trous positifs h$^\bullet$; par exemple : $Ni^{\bullet}_{Ni}$ représente un trou positif localisé sur un Ni^{++}.

III_2 - Généralisation dans le cas d'un ternaire

La description des défauts donnée plus haut est trop détaillée, en particulier lorsque l'on fait une analyse des défauts dans l'état solide à partir de mesures de masses volumiques et de paramètres cristallographiques. Les défauts d'un binaire, MX, dans lequel on introduit un métal L, peuvent être décrits en tenant compte des règles suivantes :

a) l'important est la présence des défauts de base suivants :

$$L_M,\ L_X,\ L_i,\ V_M,\ X_M,\ M_i,\ V_X,\ M_X,\ X_i.$$

b) l'association entre ces défauts et leurs charges n'est pas importante. On doit seulement considérer la somme totale de chaque défaut de base ; par exemple :

$$[V_M]_{tot} = [V'_M] + [V''_M] + [(V_M Z_M)^{\bullet}] + \ ...$$

c) Pour décrire les différents types de défauts, il est suffisant de faire les rapports de la somme totale de chaque défaut de base à la somme totale du métal L introduit. Ces rapports sont désignés par ρ_i et représentent les concentrations de chaque type de défaut, ils sont définis par les équations suivantes :

$$\rho V_M = \frac{[V_M]_{tot}}{\sum [L]_{tot}}$$

$$\rho V_X = \frac{[V_X]_{tot}}{\sum [L]_{tot}} \quad , \quad \text{etc ...}$$

avec

$$\sum [L]_{tot} = [L_M]_{tot} + [L_X]_{tot} + [L_i]_{tot}$$

et

$$\rho L_M = \frac{[L_M]_{tot}}{\sum [L]_{tot}}$$

$$\rho L_X = \frac{[L_X]_{tot}}{\sum [L]_{tot}}$$

$$\rho L_i = \frac{[L_i]_{tot}}{\sum [L]_{tot}}$$

On a alors

$$\rho L_M + \rho L_X + \rho L_i = 1$$

En partant de ces données Van GOOL[39] montre qu'avec des mesures de paramètres cristallographiques et de densité on ne peut pas obtenir les valeurs individuelles des concentrations, ρ_i, mais seulement les combinaisons suivantes :

$$\Delta M = \rho L_M + \rho V_M - \rho M_i + \rho X_M - \rho M_X$$

$$\Delta X = \rho L_X - \rho X_i + \rho M_X - \rho X_M + \rho V_X$$

Ces combinaisons représentent toutes les possibilités de variation du nombre d'atome M ou X, dans la maille élémentaire.

Si l'on introduit un composé L_lX_j dans un composé M_mX_k et s'il y a n molécules de M_mX_k par maille élémentaire, a_X et a_M étant les masses atomiques relatives de X et M, on peut définir les quantités y, A_X et A_L telles que :

$$y = \frac{dLV}{n(ka_X + ma_M)}$$

où V est le volume de la maille élémentaire, d la masse volumique, L la constante d'Avogadro.

$$A_X = \frac{ka_X}{ka_X + ma_M}$$

et

$$A_L = \frac{ma_L}{ka_X + ma_M}$$

Ces quantités nous permettent de trouver une relation entre ΔX et ΔM. Cette relation est donnée par l'équation (1) :

$$\Delta X = \frac{A_X - y}{(m/k)A_X} \cdot \Delta M + \frac{1 - y + A_L . x}{(m/k)A_X . x} \qquad (1)$$

avec :

$$x = \frac{[L]_{tot}}{[M]_{tot}}$$

L'écart à la stoéchiométrie, ΔSt, est défini par le rapport :

$$\Delta St = \frac{(\text{total X}) - (k/m)(\text{total M}) - (J/l)(\text{total L})}{(\text{total L})}$$

Dans le paragraphe suivant nous avons appliqué les résultats ci-dessus aux composés $Li_xNi_{1-x}S$.

III_3 - Application à $Li_xNi_{1-x}S$

En utilisant les notations précédentes pour le sulfure de nickel substitué par le lithium on a :

$$n = 2 \qquad m = k = 1$$

$$a_M = a_{Ni} \quad , \quad a_X = a_S \quad \text{et} \quad a_L = a_{Li}$$

Nous pouvons calculer A_X et A_L, l'équation (1) devient alors :

$$\Delta X = \left(1 - \frac{Y}{0,353}\right)\Delta M + \left(\frac{1 - Y}{0,353\ x} + 0,216\right) \qquad (2)$$

avec

$$x = \frac{[L]_{tot}}{[M]_{tot}} = \frac{[Li]_{tot}}{[Ni]_{tot}}$$

et

$$Y = \frac{dVL}{n(ka_X + ma_M)} = \frac{dVL}{2(a_{Ni} + a_S)}$$

Les tableaux V_4 et V_5 donnent les valeurs de x, y et de l'équation (2) pour les composés étudiés.

Tableau V_4

Composition	Echantillon	x	V(Å^3)	d	y
$Li_{0.05}Ni_{0,95}S$	(1)	0,052	54,62	5,100	0,942
$Li_{0,08}Ni_{0,92}S$	(2)	0,087	54,48	4,929	0,908
$Li_{0,10}Ni_{0,90}S$	(3)	0,111	54,41	4,822	0,887
$Li_{0,12}Ni_{0,88}S$	(4)	0,136	54,34	4,700	0,863

Si l'on admet que l'introduction d'un atome de lithium dans le réseau NiS crée 0,6 lacune métallique et non métallique, le composé $Li_{0,10}Ni_{0,90}S$ peut s'écrire sous la forme :

$$[V_{Ni}]_{0,06}Li_{0,094}Ni_{0,846}S_{0,94}[V_S]_{0,06}$$

On a alors :

$$\rho V_S = \frac{0,06}{0,094} = 0,64$$

$$\rho V_{Ni} = \frac{0,06}{0,094} = 0,64$$

$$\rho Li_{Ni} = 1$$

On peut maintenant calculer ΔX et ΔM

$$\Delta X = \rho V_S = 0,64$$

$$\Delta M = \rho Li_{Ni} + \rho V_{Ni} = 1,64$$

Dans le tableau V_5 nous avons calculé, à partir de l'équation (2), les valeurs de ΔM correspondant à $\Delta X = 0,64$. On voit un très bon accord avec la valeur prévue (1,64).

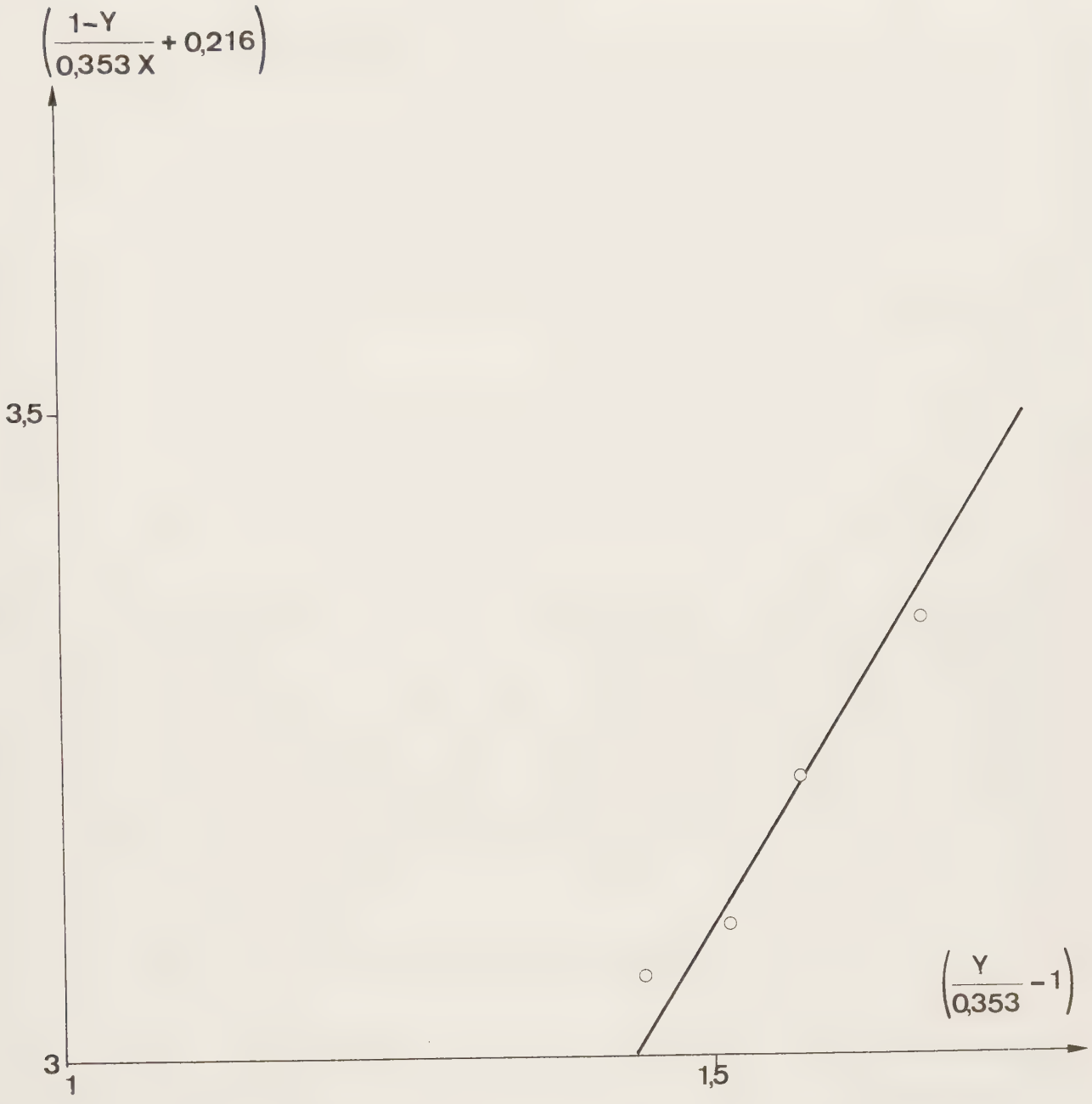
Tableau V_5

Echantillon	(2)	ΔM pour $\Delta X = 0,64$
(1)	$\Delta X = 3,339 - 1,668\ \Delta M$	1,62
(2)	$\Delta X = 3,215 - 1,572\ \Delta M$	1,64
(3)	$\Delta X = 3,097 - 1,513\ \Delta M$	1,63
(4)	$\Delta X = 3,063 - 1,445\ \Delta M$	1,67

La figure 22 représente la méthode d'analyse par point. Partant de l'équation (2), nous avons tracé le graphe représenté par la figure 22, en utilisant comme ordonnée $(\frac{1-y}{0,353\ x} + 0,216)$ et comme abscisse $(\frac{y}{0,353} - 1)$.

Pour chaque sulfure nous connaissons les valeurs de x et y ; il sera donc représenté par un point. Nous avons aussi tracé la droite théorique, qui correspond à $\Delta X = 0,64$ et $\Delta M = 1,64$. On voit que les points expérimentaux s'alignent assez bien sur la droite théorique, confirmant les hypothèses avancées plus haut.

En résumé, nous venons de montrer que pour la série $Li_xNi_{1-x}S$, qui se situe sur une parallèle à l'axe Ni-Li,



$\Delta_X = 0,64$

$\Delta_M = 1,64$

Figure 22 : Méthode d'analyse par points

pour tous les échantillons (en éliminant les défauts d'origine), nous avons :

$\Delta St = 0,5$

$\Delta X = 0,64$ ce qui implique $\rho V_S = 0,64$

$\Delta M = 1,64$ ce qui implique $\rho V_{Ni} = 0,64$ et $\rho L_{Ni} = 1$

IV - ETUDE D'AUTRES SERIES DE COMPOSES

Nous avons vu que dans la série $Li_xNi_{1-x}S$ où le rapport $\frac{M}{S} = \frac{Li+Ni}{S} = 1$ l'introduction d'un atome de lithium crée 0,6 lacune métallique et non métallique. L'étude cristallographique des composés Li_xNi_yS nous a montré que ce rapport $\frac{M}{S}$ peut être supérieur ou inférieur à l'unité, tout en restant dans la phase hexagonale de type NiAs. Nous allons examiner successivement les deux cas.

IV_1 - Cas des composés riches en nickel

Considérons un composé $Li_xNi_{1-x}S$: x fixe une certaine quantité de lacune métallique et non métallique : 0,6 x ; si l'on augmente la concentration en nickel, on peut penser que l'on remplit des lacunes métalliques et que ΔM va diminuer car $\Delta M = \rho Li_{Ni} + \rho V_{Ni}$ et que $\Delta X = \rho V_S$ restera constant et égal à 0,64.

Afin de le vérifier nous avons mesuré la masse volumique de trois composés Li_xNi_yS où $y > 1 - x$; les résultats expérimentaux se trouvent dans le tableau V_6. Dans ce tableau les valeurs des masses volumiques calculées d_{cal} l'ont été en supposant que l'introduction d'un atome de lithium crée 0,6 lacune métallique et non métallique.

Tableau V_6

Composition	Volume ($\AA^3$)	d calculée	d mesurée	Δd %
$Li_{0,09}Ni_{0,955}S$	54,85	5,083	5,070	- 0,15
$Li_{0,12}Ni_{0,92}S$	54,68	4,897	4,922	+ 0,5
$Li_{0,12}Ni_{0,94}S$	54,86	4,947	4,975	+ 0,5

On voit qu'il y a un bon accord entre les masses volumiques mesurées et calculées, les défauts d'origine ayant pratiquement disparu. Donc si l'on augmente la concentration en nickel à partir d'un composé $Li_xNi_{1-x}S$ tout en restant dans le domaine monophasé de type NiAs, on remplit des lacunes de nickel.

Dans le tableau V_7 nous donnons les valeurs de l'équation (2), de ΔM calculé à partir de l'équation (2) pour $\Delta X = 0,64$ (colonne A) et de ΔM calculé à partir de la composition (colonne B).

Tableau V_7

Composition	(2)	A	B
$Li_{0,09}Ni_{0,955}S$ (C)	$\Delta X = 2,517 - 1,616\ \Delta M$	1,10	1,05
$Li_{0,12}Ni_{0,92}S$ (E)	$\Delta X = 2,543 - 1,529\ \Delta M$	1,24	1,28
$Li_{0,12}Ni_{0,94}S$ (E)	$\Delta X = 2,313 - 1,567\ \Delta M$	1,07	1,10

Dans la colonne A, les valeurs de ΔM ont été calculées à partir de l'équation (2) pour $\Delta X = 0,64$.

Dans la colonne B, nous avons calculé $\Delta M = \rho V_{Ni} + \rho Li_{Ni}$ à partir de la composition des différents échantillons. Les calculs ont été effectués en supposant que le lithium se substitue au nickel, c'est-à-dire $\rho Li_{Ni} = 1$ et que l'introduction d'un atome de lithium dans le réseau crée 0,6 lacune métallique et non métallique. Avec ces hypothèses nous retrouvons pour chaque composé $\Delta X = \rho V_S = 0,64$.

Nous voyons que ces valeurs sont en bon accord, les légères différences proviennent des erreurs expérimentales sur les mesures de masse volumiques qui sont introduites dans l'équation (2) et sur les incertitudes de composition liées à la synthèse des sulfures. On note que ΔM a diminué, sa valeur était de 1,64 pour les composés $Li_xNi_{1-x}S$, ce qui correspond à une diminution de ρV_{Ni} car ρLi_{Ni} reste constant de même que ρV_S.

En conclusion, pour des composés riches en nickel, on observe une diminution de la concentration des lacunes de nickel. Le lithium se substitue toujours au nickel et la concentration des lacunes de soufre n'est pas modifiée.

IV_2 - Etude de la série $A(Li_{x-0,02}Ni_{1-x}S)$

Nous venons d'étudier deux séries de composés dans lesquels le rapport $\frac{M}{S}$ était supérieur à un. Examinons maintenant le cas de la série $A(Li_{x-0,02}Ni_{1-x}S)$ où ce rapport $\frac{M}{S}$ est égal à 0,98.

Nous avons mesuré la densité de trois composés de cette série, les résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau V_8 et représentés par la figure 23.

Tableau V_8

Composition	Volume (en Å^3)	d calculée	d mesurée	Δd %
$Ni_{0,98}S$	54,57	5,452	5,380	1,32
$Li_{0,04}Ni_{0,94}S$	54,40	5,343	5,134	3,91
$Li_{0,08}Ni_{0,90}S$	54,32	5,224	4,860	6,97

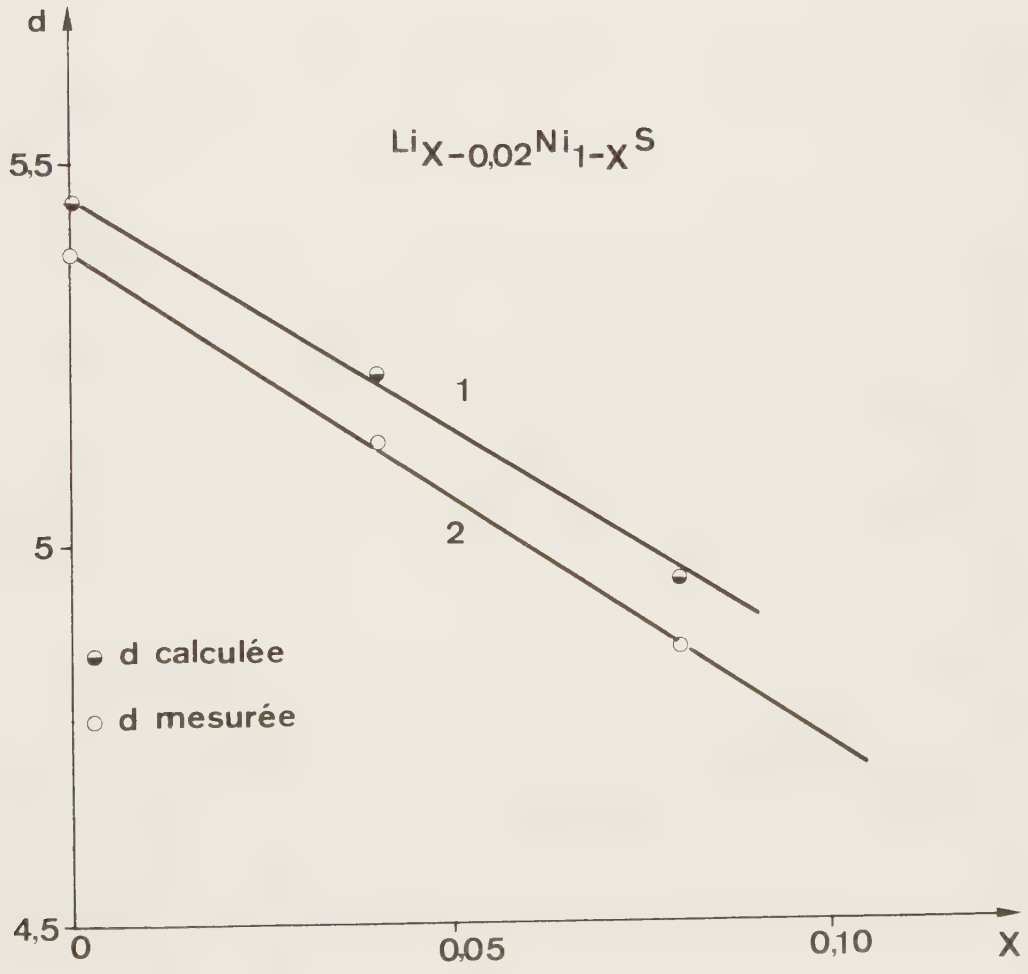


Figure 23 : Masses volumiques de $Li_{x-0,02}Ni_xS$ en fonction de la composition

Dans le tableau V_8 les masses volumiques calculées, d_{cal}, l'ont été en supposant que le lithium se place sur un site nickel et que dans tous les composés il y a 2 % de lacunes de nickel (V_{Ni}), comme l'a montré M. LAFFITTE pour $Ni_{0,98}S$ [13].

L'examen des résultats expérimentaux du tableau V_8 et de et de la figure 23 nous conduit aux mêmes remarques que pour la série $Li_xNi_{1-x}S$.

a) Δd est toujours positif et augmente avec x, c'est-à-dire avec la concentration en lithium ;

b) les points expérimentaux de la droite (2) sont bien alignés : cela veut dire que l'on a les mêmes types de défauts pour toute la série A.

c) la droite (2) est nettement au-dessous de la droite (1), on doit donc s'orienter vers un modèle lacunaire, lié à la concentration en lithium, pour expliquer les défauts. Ceci concorde d'ailleurs avec le fait que Δd augmente avec x. Aussi dans le tableau V_9, nous avons calculé la masse volumique des composés de la série A en supposant que l'introduction d'un atome de lithium crée 0,6 lacune métallique et non métallique.

Tableau V_9

Composition	d calculée	d mesurée	Δd %
$Ni_{0,98}S$	5,452	5,380	1,32
$Li_{0,04}Ni_{0,94}S$	5,224	5,134	1,73
$Li_{0,08}Ni_{0,90}S$	4,946	4,860	1,74

Nous voyons qu'il y a un bon accord entre les valeurs claculées et mesurées, Δd restant constant et égal à la concentration en "défauts d'origine".

CONCLUSION

Comme nous l'avons supposé au départ, le lithium se substitue effectivement au nickel, dans le réseau du monosulfure de nickel, mais cette substitution s'accompagne de la création de défauts supplémentaires. Nous avons montré que dans les composés $Li_xNi_{1-x}S$ où $0 < x < 0{,}143$, l'introduction d'un atome de lithium dans le réseau du monosulfure de nickel hexagonal crée 0,6 lacune métallique et non métallique, tout en conservant les défauts d'origine du sulfure de nickel. Pour les composés Li_xNi_yS où $y > 1 - x$, plus riches en nickel, mais possédant toujours la structure hexagonale, on remplit des lacunes de nickel et la limite de la phase hexagonale de type NiAs correspond à la stoéchiométrie c'est-à-dire à $y = 1 - \frac{x}{2}$ comme on peut le voir sur le tableau V_{10}. Dans la colonne A, du tableau V_{10}, nous avons donné les compositions, à la limite de phase du côté riche en nickel, déterminées par des mesures cristallographiques et dans la colonne B, les compositions qui correspondent à la stoéchiométrie ($\Delta St = 0$).

Tableau V_{10}

Série	A	B
D $Li_{0,035}Ni_yS$	$Li_{0,035}Ni_{0,98}S$	$Li_{0,035}Ni_{0,982}S$
C $Li_{0,09}Ni_yS$	$Li_{0,09}Ni_{0,96}S$	$Li_{0,09}Ni_{0,955}S$
E $Li_{0,12}Ni_yS$	$Li_{0,12}Ni_{0,94}S$	$Li_{0,12}Ni_{0,94}S$

La limite de la phase hexagonale, du côté riche en nickel, correspond à un remplissage des lacunes de nickel créées par l'introduction du lithium ; on note alors une prépondérance des lacunes de soufre. Ces derniers résultats sont identiques à ceux que l'on observe dans le monosulfure de nickel où la limite de la phase hexagonale, du côté riche en nickel, correspond au sulfure stoéchiométrique NiS et où le domaine de non-stoéchiométrie est dû à des lacunes de nickel.

Les mesures de masse volumique effectuées sur la série A ($Li_{x-\ 0,02}Ni_{1-x}S$) nous ont montré que l'introduction d'un atome de lithium dans ces composés crée aussi 0,6 lacune métallique et non métallique : on peut se demander s'il ne s'agit pas d'un phénomène général pour toute la phase. Quoiqu'il en soit, on voit le rôle primordial joué par les lacunes de nickel dans ces composés.

B - ETUDE DU TERNAIRE NICKEL-SOUFRE-SELENIUM

Nous avons montré, dans le chapitre IV, qu'il y a un passage continu, sans changement de structure, entre $NiS_{1,02}$ et $NiSe_{1,02}$. Afin de déterminer l'influence sur les défauts de la substitution du soufre par le sélénium dans le réseau cristallin, nous avons entrepris de mesurer la masse volumique de différents échantillons du type $Ni(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$. La méthode utilisée est celle de la poussée hydrostatique décrite précédemment.

Les résultats de nos expériences sont rassemblés dans le tableau V_{11} dans lequel les valeurs des masses volumiques ont été calculées à partir des paramètres cristallographiques et sur la figure 24.

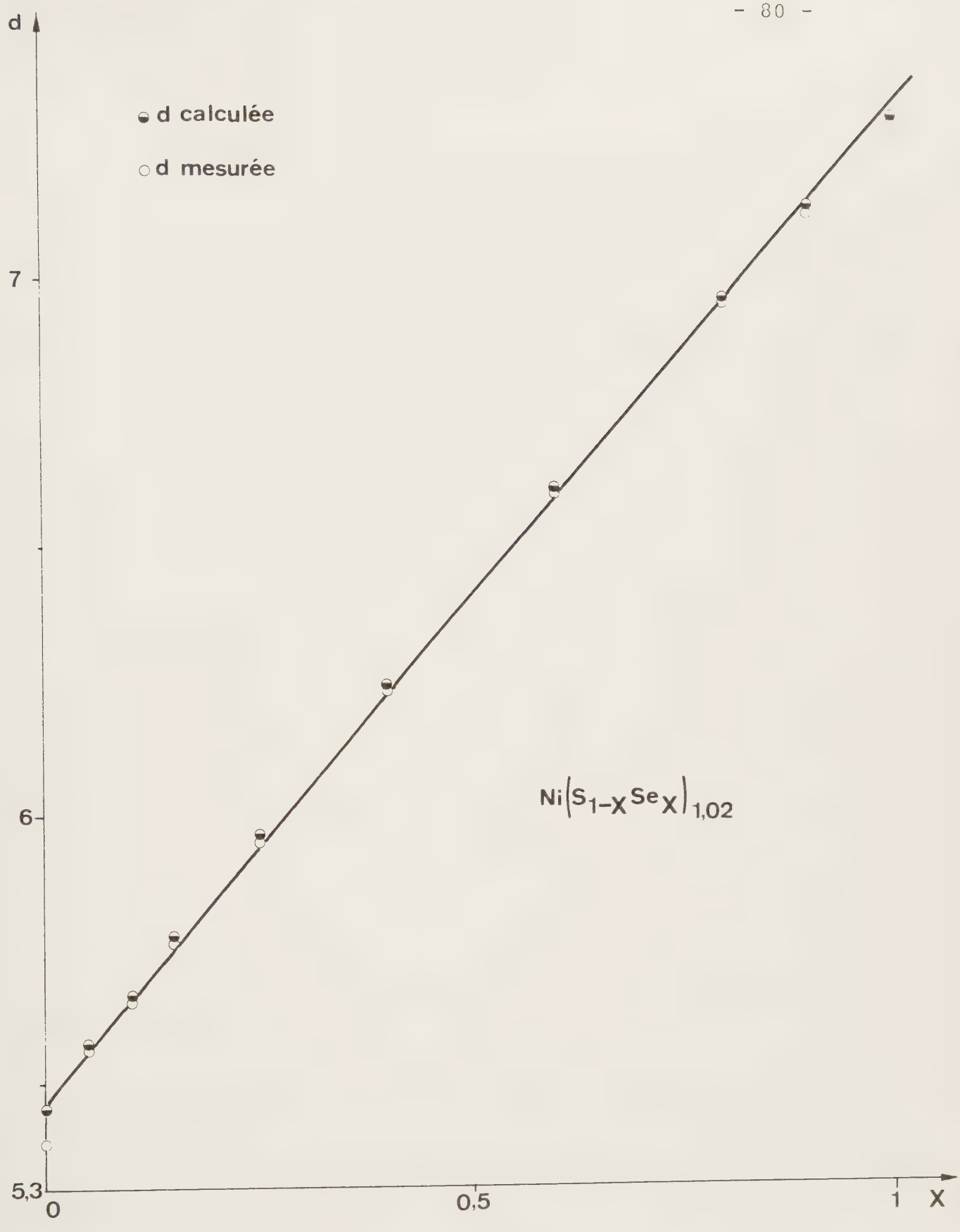


Figure 24 : Masses volumiques de Ni $(S_{1-x}Se_x)_{1,02}$ en fonction de la composition

Tableau V_{11}

Composition	d calculée	d mesurée	$\Delta d = \frac{d_{cal} - d_{mes}}{d_{cal}}$
$NiS_{1,02}$	5,453	5,383	1,28 %
$Ni(S_{0,95}Se_{0,05})_{1,02}$	5,568	5,559	0,16 %
$NI(S_{0,90}Se_{0,10})_{1,02}$	5,658	5,649	0,16 %
$Ni(S_{0,85}Se_{0,15})_{1,02}$	5,771	5,761	0,17 %
$Ni(S_{0,75}Se_{0,25})_{1,02}$	5,956	5,948	0,13 %
$Ni(S_{0,60}Se_{0,40})_{1,02}$	6,246	6,236	0,16 %
$Ni(S_{0,40}Se_{0,60})_{1,02}$	6,610	6,609	0,01 %
$Ni(S_{0,20}Se_{0,80})_{1,02}$	6,973	6,962	0,16 %
$Ni(S_{0,10}Se_{0,90})_{1,02}$	7,142	7,130	0,17 %
$NiSe_{1,02}$	7,309	7;298	0,15 %

De l'examen de ces résultats nous pouvons tirer deux conclusions :

a) Il y a effectivement substitution du soufre par le sélénium dans le réseau cristallin. A vrai dire ce résultat n'était pas inattendu dès lors qu'on connaissait l'existence d'une solution solide continue entre $NiS_{1,02}$ et $NiSe_{1,02}$.

b) La substitution du soufre par le sélénium ne crée pas de défauts supplémentaires. Ce résultat est en accord avec ceux de E. ROST et E. VESTERSJØ[40] sur les composés ternaires, à structure NiAs, du type $Ni_ySe_{1-x}Te_x$, dans

lesquels il y a substitution du sélénium par le tellure.

Par contre, nous avons trouvé précédemment dans le cas du sulfure substitué par le lithium que l'introduction du lithium dans le réseau du monosulfure de nickel crée des défauts supplémentaires (lacune de métal et de non métal).

CHAPITRE VI
ETUDE DE LA TRANSFORMATION $\alpha \rightleftharpoons \beta$ DU MONOSULFURE DE NICKEL

L'examen du diagramme de phase nickel-soufre, nous montre qu'il existe deux variétés de monosulfure de nickel

- à basse température, une variété rhomboédrique : c'est la forme β ;
- à haute température, une variété hexagonale : c'est la forme α .

Ces deux variétés peuvent présenter des écarts de composition, nettement plus importants pour la forme α que pour la forme β. La température de transition, pour le sulfure stoéchiométrique NiS, est de (396±3)°C. Cette température diminue lorsque l'écart à la stoéchiométrie augmente dans la phase α.

Nous avons étudié la transformation $\beta NiS \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \alpha NiS$, d'un point de vue cinétique et thermodynamique. Pour ce faire, nous avons utilisé la diffraction des rayons X, un calorimètre haute température et une pile à électrolyte solide. Une étude préliminaire et qualitative de cette transformation, à l'aide de la diffraction des rayons X nous a montré que si la transformation est rapide dans le sens 1, par contre elle est beaucoup plus lente en sens inverse. En conséquence, nous avons effectué l'étude cinétique sur la réaction $\alpha NiS \longrightarrow \beta NiS$ et pour les mesures thermodynamiques nous avons utilisé la réaction inverse. Enfin nous avons examiné l'influence de la non-stoéchiométrie et de la substitution sur cette transformation.

I - PREPARATION DES SULFURES ET ETUDE AUX RAYONS X

I_1 - Préparation de αNiS

Ces sulfures sont préparés par synthèse directe à partir des éléments très purs, nickel, de pureté égale à 99,999 % , et soufre, de pureté égale à 99,9999 %. Leur mélange,en proportion convenable, est placé dans une ampoule en vycor, vidée d'air et scellée, puis chauffée à 500 °C, pendant 10 jours. Elle est alors trempée à 20 °C environ. Après broyage au mortier d'agate,le sulfure est recuit, 5 jours à 500 °C, pour améliorer son état de cristallisation altéré par le broyage.

Pour le monosulfure de nickel préparé à 500 °C, la diffraction des rayons X, à 20 °C, nous permet d'observer uniquement la forme α. Ce n'est qu'au bout d'un mois que l'on voit apparaître les premières raies de βNiS ; le pourcentage de βNiS augmente avec le temps mais nous n'avons jamais observé du βNiS pur, même après plusieurs années. La transformation dans le sens α ——> β est donc très lente à température ordinaire. Par contre, elle est beaucoup plus rapide dans le sens β ——> α . Un mélange de βNiS et αNiS chauffé durant 2 heures à une température supérieure à 400 °C donne uniquement du αNiS.

I_2 - Préparation de βNiS

En vue de l'étude thermodynamique de cette transformation, il est nécessaire de préparer du βNiS pur.

La synthèse directe à partir des éléments est très longue, de l'ordre de plusieurs mois : aussi sommes-nous partis de αNiS que nous avons chauffé sous vide, à 354 °C, pendant 7 jours. Nous avons obtenu ainsi du βNiS pur.

Nous avons déterminé les paramètres cristallographiques de βNiS et nous avons trouvé pour la maille hexagonale correspondant à 3 mailles rhomboédriques :

$$a = (9,615 \pm 0,004)\,\text{Å}$$

$$c = (3,151 \pm 0,002)\,\text{Å}$$

ce qui donne pour la maille rhomboédrique en appliquant les formules de transformation :

$$l = \frac{a}{3}\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}$$

$$\sin \alpha = \frac{3}{2}\,\frac{1}{\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}}$$

$$l = 5,650\ \text{Å}$$

$$\alpha = 116°36'$$

Ces valeurs sont en bon accord avec celle de KUZNECOV et col.[41] qui trouvent :

$a = (9,610 \pm 0,002)\,\text{Å}$ et $c = (3,148 \pm 0,002)\,\text{Å}$ pour la maille hexagonale ainsi qu'avec les valeurs trouvées par KULLERUD et YUND[7] qui donnent pour la maille rhomboédrique :

$l = 5,6500\ \text{Å}$ et $\alpha = 116°37'$

II - ETUDE CINETIQUE DE LA TRANSFORMATION PAR RADIOCRISTALLOGRAPHIE

II_1 - Méthode expérimentale

II_{11} - Position du problème

Les études préliminaires nous ont montré que la transformation est rapide dans le sens βNiS ——> αNiS, par contre elle est nettement plus lente dans le sens inverse. C'est cette réaction que nous avons étudiée.

Nous avons préparé des ampoules de sulfure de nickel hexagonal et stoéchiométrique, vidées d'air . La stoéchiométrie et la symétrie des sulfures ont été au préalable vérifiées aux rayons X. Ces ampoules sont introduites dans un cylindre de cuivre placé dans un four électrique maintenu à température constante. La température est contrôlée par un thermocouple plongeant au centre du cylindre de cuivre.

Puis les ampoules de sulfure sont extraites du four après des temps bien définis. Pour déterminer le pourcentage des formes α et β, nous avons mesuré l'intensité X diffractée de la raie 102, de la forme α et 300,de la forme β. Ces raies correspondent aux pics d'intensité 100 dans les formes pures et ne présentent aucun chevauchement avec les autres raies des spectres de rayons X.

II_{12}- Mesure des intensités

Pour effectuer ces mesures nous avons utilisé un générateur θ60, de la Compagnie Générale de Radiologie, le rayonnement X est fourni par une anticathode de cuivre (λ = 1,5405 Å). L'intensité diffractée est mesurée par une échelle de comptage possédant une présélection de temps.

L'intensité fournie par la source de rayons X variant lors de chaque mise en route de l'appareil, nous avons effectué nos mesures en continu.

Dans le but de vérifier la proportionnalité de l'intensité diffractée avec la composition, nous avons préparé une série d'achantillons dont nous connaissions les pourcentages des différentes phases et pour lesquels nous avons mesuré l'intensité de la raie 102 de la forme α.

Les résultats sont indiqués dans le tableau VI_1 et sur la figure 25.

Tableau VI_1

Echantillon	% α	% β	$I_{102\alpha}$
1	100	0	29.890
2	80,8	19,2	24.800
3	60	40	16.960
4	40,8	59,2	12.170
5	20	80	5.200

L'examen de la figure 25 nous montre que l'intensité de la raie 102 est proportionnelle à la concentration en αNiS. Les mesures d'intensité absolue permettent donc de déterminer la concentration respective des deux phases. Mais ces mesures sont fort délicates car, comme nous en avons fait la remarque plus haut, l'intensité d'une raie pour un même échantillon peut présenter des différences notables d'un jour à l'autre. Ces variations sont dues à la modification des caractéristiques électroniques de l'analyseur et à l'énergie

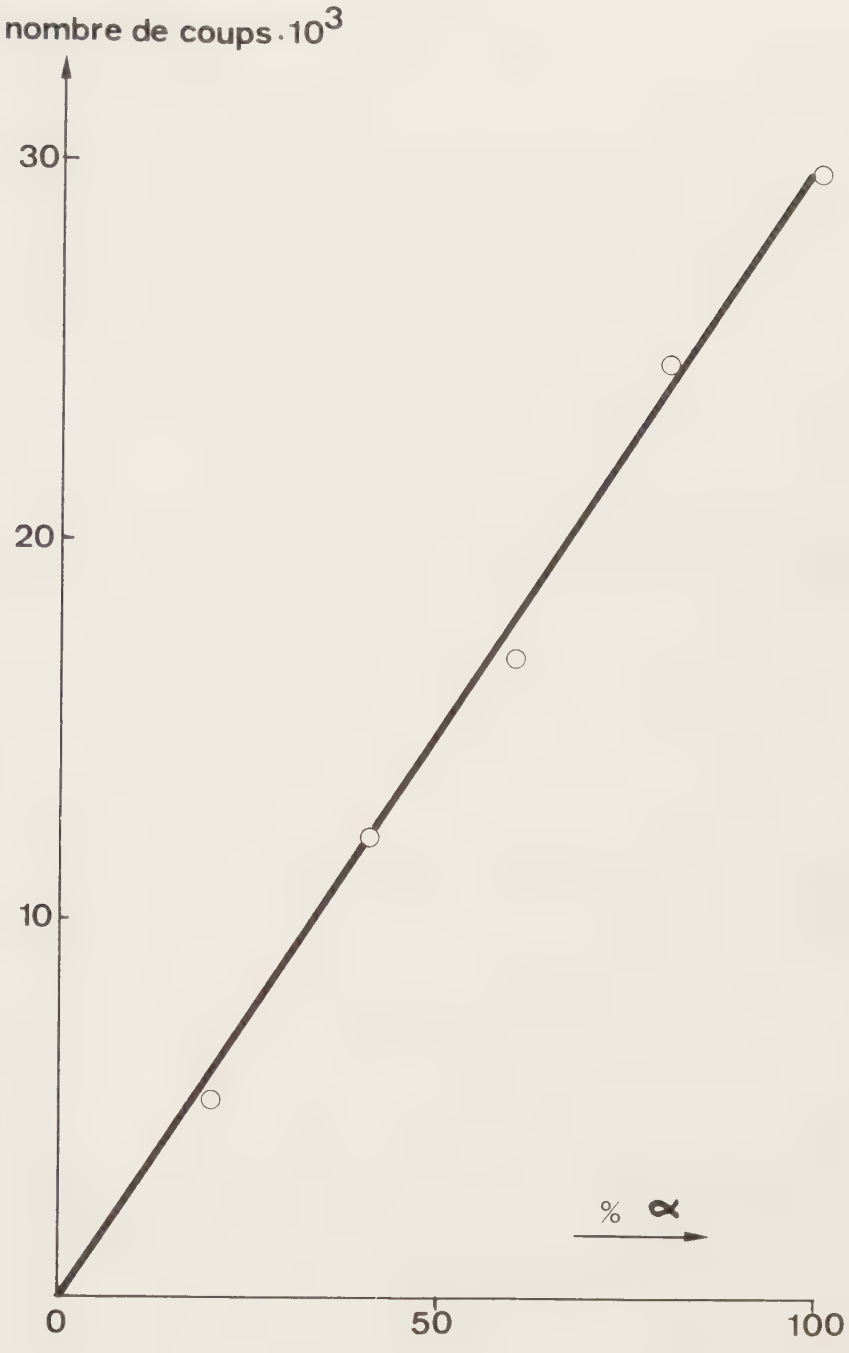


Figure 25 : Variation de l'intensité de la raie 102 de αNiS en fonction de la concentration

des photons X, émis par l'anticathode, qui n'est jamais rigoureusement la même d'une expérience à l'autre.

Pour éviter ces inconvénients nous avons utilisé une méthode basée sur la mesure d'intensités relatives.

Soit à déterminer les concentrations en α et β d'un

sulfure biphasé : nous mesurons l'intensité I°_{α} de la raie 102 d'un sulfure de nickel contenant uniquement la phase α et l'intensité I°_{β} de la raie 300 d'un βNiS.

Soit :

$$\delta = \frac{I^{\circ}_{\alpha}}{I^{\circ}_{\beta}}$$

Pour un échantillon biphasé dont les concentrations en α et β sont inconnues, soit I_{α} et I_{β} l'intensité respective des raies 102 (α) et 300 (β).

Posons :

$$I'_{\alpha} = \frac{I_{\alpha}}{\delta}$$

Les pourcentages des deux formes sont alors donnés par les relations :

$$\% \ \alpha = \frac{I'_{\alpha}}{I'_{\alpha} + I_{\beta}} \qquad \% \ \beta = \frac{I_{\beta}}{I'_{\alpha} + I_{\beta}}$$

Pour vérifier la validité de notre méthode nous avons effectué des dosages sur des sulfures dont les concentrations en forme α et β étaient connues. Ces sulfures sont préparés par mélange des formes α et β pures. Les résultats de ces dosages sont donnés dans le tableau VI_2

Tableau VI_2

Echantillon	pourcentage réel		pourcentage calculé	
	% α	% β	% α	% β
2	80,8	19,2	82	18
3	60	40	63	37
4	40,8	59,2	39	61
5	20	80	20,6	79,3

Les mesures d'intensité ont été effectuées sans modifier les caractéristiques électriques et électroniques du diffractomètre.

II_2 - Résultats expérimentaux

Nous avons déterminé le pourcentage de transformation de αNiS stoéchiométrique en βNiS, en fonction du temps de chauffage, pour différentes températures : 354 °C, 342 °C et 286 °C. Les résultats de ces mesures sont rassemblés dans le tableau VI_3

Tableau VI_3

Temps en minutes	% β		
	354 °C	342 °C	286 °C
0	0	0	0
5	58	40	68
10	66	48	62
15	68	-	-
20	-	50	-
30	77	51	65
60	96	55	67
120	98	57	70
180	-	-	-
240	-	65	79
360	-		-

Sur la figure 26 nous avons porté le pourcentage de la forme β, en fonction du temps de chauffage, pour les températures indiquées plus haut.

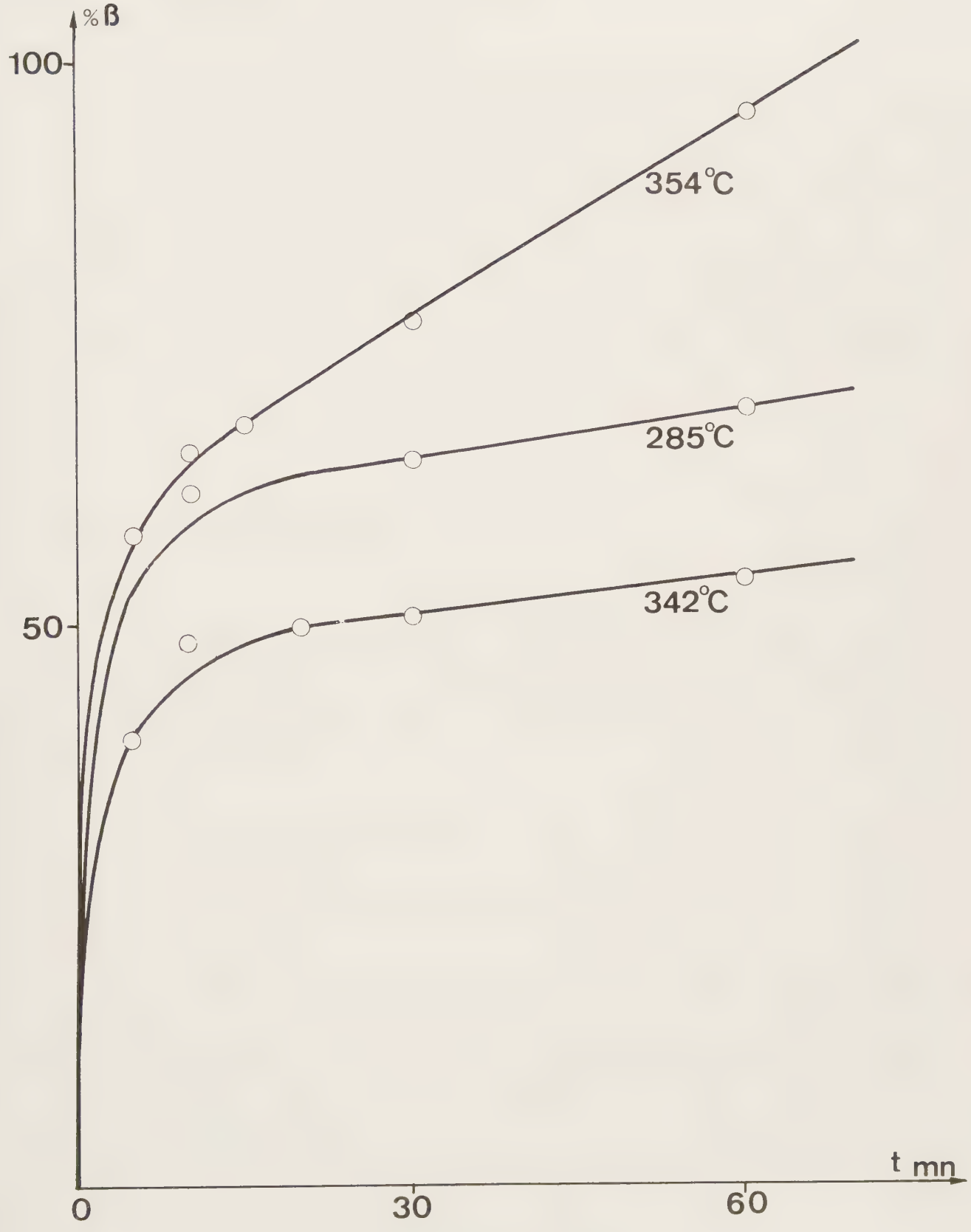


Figure 26 : Pourcentage de la forme β en fonction du temps de chauffage

L'examen de ces résultats nous montre que pour une température donnée le pourcentage de la phase β croît avec le temps de chauffage. La transformation est très rapide durant les dix premières minutes puis se ralentit. Pour une température de 354 °C, après deux heures de chauffage, le pourcentage de transformation atteint 98 %, ce qui explique que l'on puisse obtenir du βNiS pur par un maintien prolongé de αNiS à cette température. C'est d'ailleurs cette méthode que nous avons utiliséepour obtenir du βNiS pur.

III - ETUDE CALORIMETRIQUE

Afin de déterminer la variation d'enthalpie, ΔH, de la transformation et la température de transition, nous avons utilisé un calorimètre haute température. Ces mesures ont été effectuées au C.R.M.T.

III_1 - Méthode expérimentale

III_{11} - Calorimètre

Nous avons utilisé un microcalorimètre à flux TIAN-CALVET[42-43] dont les deux piles de détection, montées en opposition, sont constituées de thermocouples platine-platine-rhodié. Nous avons employé un appareil pouvant travailler de la température ambiante jusqu'à 550 °C. Cet appareil a été utilisé en analyseur thermique différentiel.

III_{12} - Régulation de la température - Enregistrement des thermogrammes

Une régulation électronique permet une programmation

linéaire de la montée en température et garantit cette dernière avec une grande précision, par l'équilibrage d'une sonde de platine placée dans le bloc du calorimètre. La température expérimentale est repérée à l'aide d'un thermocouple chromel-alumel.

Les effets thermiques produits dans le calorimètre sont amplifiés à l'aide d'une chaîne d'enregistrement comprenant un galvanomètre à miroir et un suiveur de spot photodyne SEFRAM.

III_{13} - Etalonnage

L'étalonnage du microcalorimètre est une opération importante et délicate. La sensibilité de l'appareil dépend de nombreux facteurs dont l'influence est mal connue et varie avec la température. Nous avons utilisé un étalonnage par effet Joule. Pour ce faire nous avons employé une résistance de 850 Ω environ, dont on a,au préalable,mesuré la variation avec la température. Cette résistance est alimentée par une alimentation stabilisée donnant une tension continue. Les intensités sont lues sur un milliampéremètre A.O.I.P. Les temps de passage du courant sont de l'ordre de 50 à 60 secondes. Sur la figure 27 nous avons tracé la courbe donnant la sensibilité du calorimètre en fonction de la température.

III_{14} - Technique expérimentale

Le sulfure de nickel rhomboédrique est placé dans une petite ampoule de Pyrex, vidée d'air, qui est introduite dans la cellule calorimétrique. Le calorimètre est mis en stabilisation de température à 280 °C. Puis l'on effectue, à l'aide du programmateur, une montée linéaire en température de 10 °C par heure.

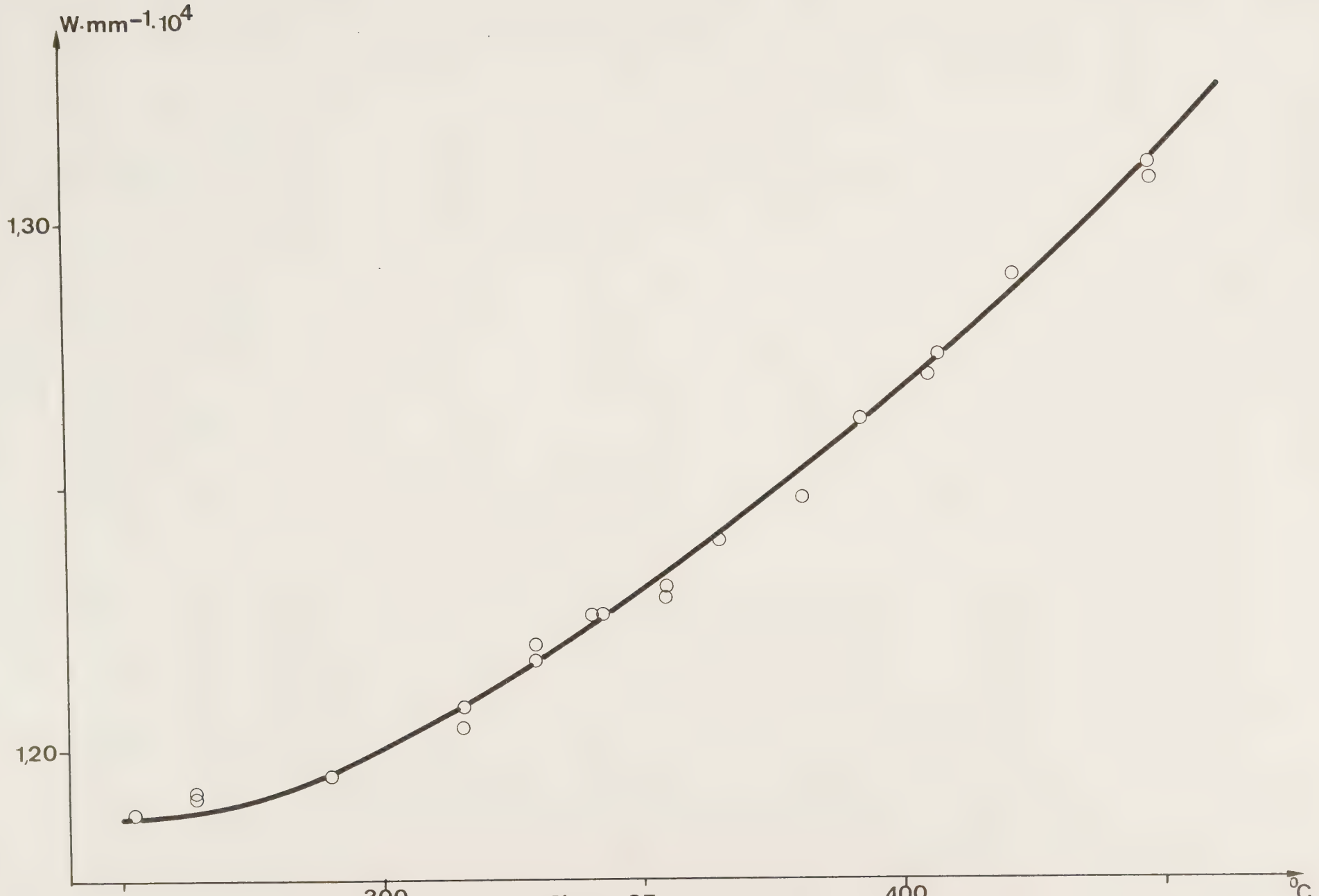


Figure 27

III_{15} - Précision des mesures

Les incertitudes proviennent de trois sources principales

a) de l'étalonnage du calorimètre
nous avons déterminé la sensibilité de l'appareil à ± 1,4 %, ce qui vérifie bien l'écart des points expérimentaux par rapport à la courbe moyenne de la figure 27.

b) les incertitudes dues au calorimètre proprement dit sont beaucoup plus difficiles à chiffrer car elles font intervenir des facteurs dont l'influence est souvent mal connue. Les spécialistes de la calorimétrie avancent souvent un ordre de grandeur de ± 1,5 %[44,45].

c) de la mesure des aires sur les thermogrammes
dans notre cas, cette incertitude est assez élevée car notre appareil possédait une dérive importante, nous l'avons chiffrée à ± 5 %. L'incertitude totale peut donc être évaluée à ± 8 %.

III_2 - Résultats expérimentaux

III_{21} - Allure des thermogrammes

Nous introduisons un échantillon de βNiS dans la cellule calorimétrique, en effectuant une montée linéaire en température, nous observons un pic endothermique assez aigu à la température de transition.

Un analyse aux rayons X nous permet de constater que la transformation a été totale.

Par contre, lors de la descente en température, nous observons une bosse qui s'étend sur un domaine de température

beaucoup plus grand. L'analyse aux rayons X montre que la transformation n'est pas totale. Ceci confirme nos résultats préliminaires, à savoir dans le sens βNiS ——> αNiS la transformation est rapide et elle se produit à une température bien déterminée. Par contre elle est beaucoup plus lente en sens inverse et dans ce cas la température de transition ne peut être définie avec la même précision. Sur la figure 28 nous avons représenté schématiquement l'allure des thermogrammes et nous voyons que la transformation présente un phénomène d'hysteresis* très important.

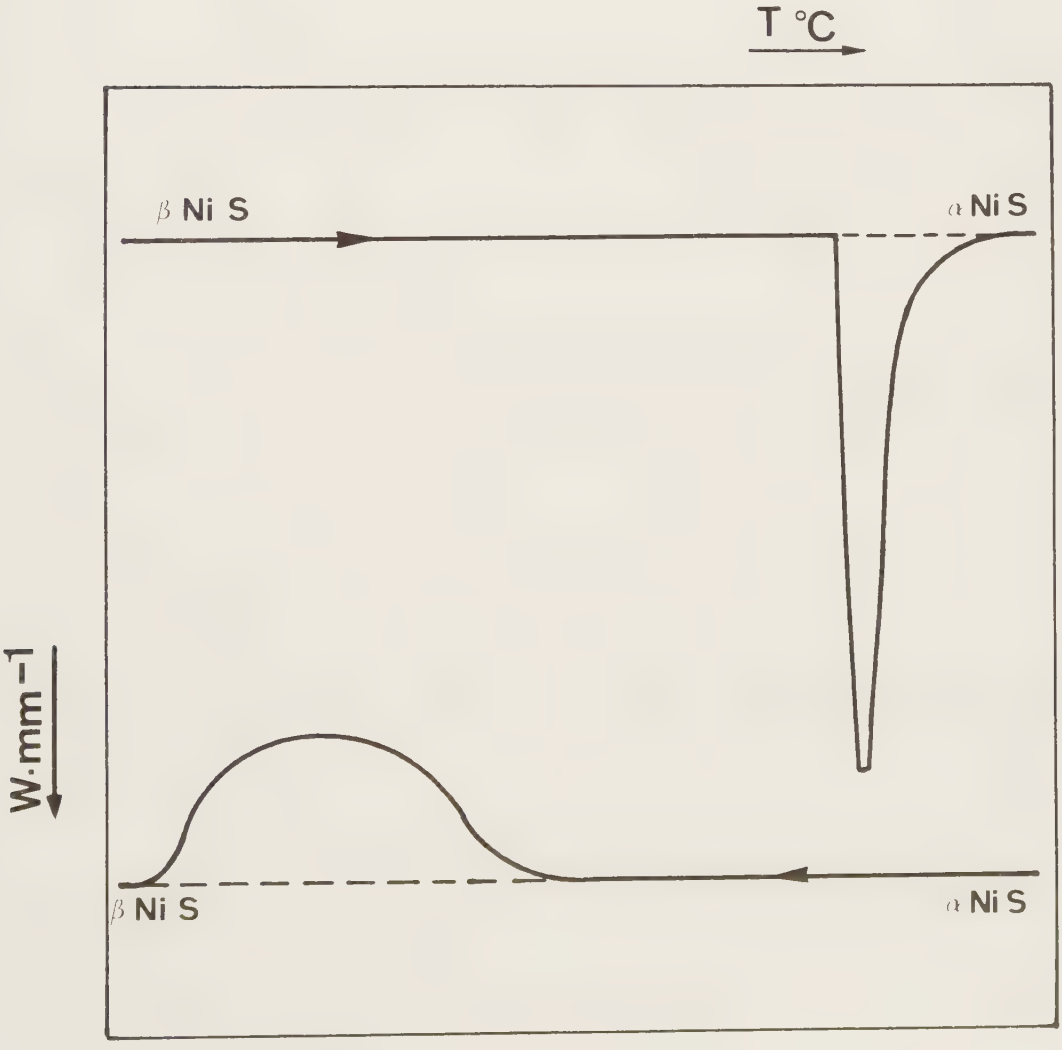


Figure 28 : Allure des thermogrammes

* Note sur l'hysteresis dans les transformations de phase à l'état solide :

Ce phénomène est particulièrement important lorsque les structures cristallines avant et après la transformation sont relativement voisines. De même lorsqu'il y a une différence de volume entre les deux phases il faut s'attendre à un phénomène d'hysteresis. Ce qui est notre cas, le passage de αNiS en βNiS s'effectuant avec une augmentation de volume de l'ordre de 2,3 %.

III_{22} - Températures de transition

Nous venons de voir que l'on peut définir deux températures de transition pour la transformation :

$$\beta NiS \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} \alpha NiS$$

Nous avons déterminé ces températures à partir des différents thermogrammes et nous avons trouvé pour le sens (1) :

$T_t = (394 \pm 3)°C.$

Cette valeur est en accord avec celle trouvée par BILTZ et ses collaborateurs[47] à savoir 396 °C.
G. KULLERUD et A. YUND[7] donnent de leur côté une température de transition de 396 °C, sans indiquer le domaine d' d'incertitude.

Pour le sens (2) nous avons trouvé une température de transition de (353±5)°C, G. KULLERUD et A. YUND[7] donnent 352 °C.

III_{23} - Enthalpie de transition

Nous avons trouvé une variation d'enthalpie liée à la transition de (1 400±110)cal.mol^{-1}.

Dans son étude thermodynamique des sulfures de nickel, T. ROSENQVIST[61] indique que BILTZ et ses collaborateurs[47] ont trouvé une valeur de 630 cal.mole^{-1} pour l'enthalpie de la transition $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du monosulfure de nickel. En lisant attentivement la publication de BILTZ on s'aperçoit que cette valeur ne doit pas être retenue. En effet, BILTZ écrit qu'à partir de ses expériences on ne peut pas en déduire l'enthalpie de la réaction mais seulement la température de la transition. Nous avons vu au paragraphe III_{22} qu'il y a un très bon accord entre notre valeur et celle de BILTZ pour la température de transition.

La transformation $\beta NiS \longrightarrow \alpha NiS$ correspond à une transition du premier ordre, en effet le pic d'analyse thermique observé est très aigu et la variation d'enthalpie liée à la transformation est endothermique.

IV - ETUDE DE LA TRANSFORMATION PAR PILE SOLIDE

Avec la collaboration de O. CERCLIER nous avons constitué la pile suivante, à électrolyte solide :

$$Gr.Ni\ ,NiCl_2\ [\ BaCl_2\ ]\ \frac{NiCl_2\ \beta NiS - Gr.T < T_t}{NiCl_2\ \alpha NiS - Gr.T > T_t}$$

Le dispositif expérimental a été décrit par ailleurs[48]. Sur la figure (29) nous avons porté les variations de la f.e.m. de la pile étudiée en fonction de la température. A partir de ces résultats on peut déterminer

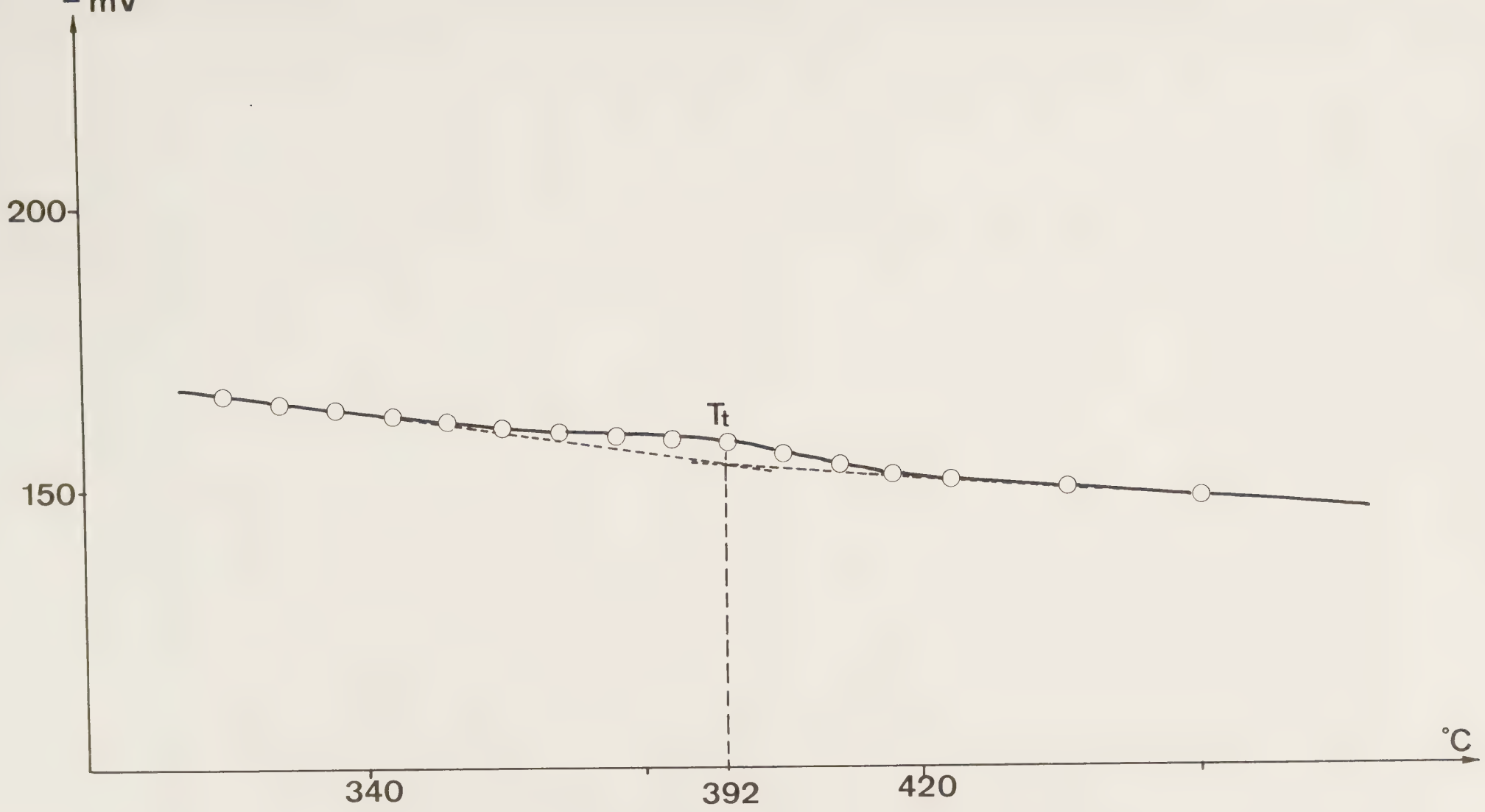


Figure 29

la variation d'entropie partielle du nickel, $\Delta\bar{S}_{Ni}$, lors de la transformation, en effet :

$$\Delta\bar{G} = - zFE$$

$$E = - \frac{\Delta\bar{G}}{zF} = - \frac{\Delta\bar{H}}{zF} + \frac{T\Delta\bar{S}}{zF}$$

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{zF}$$

d'où

$$\Delta\bar{S} = zF \frac{dE}{dT}$$

Nous avons trouvé pour la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du monosulfure de nickel $\Delta\bar{S}_{Ni} = \Delta\bar{S}_{Ni_\alpha} - \Delta\bar{S}_{Ni_\beta} = (2,3\pm0,1)$ $cal.mole^{-1}.K^{-1}$.

Sur la figure (29) on peut aussi déterminer la température de transition $\beta NiS \longrightarrow \alpha NiS$: on trouve 392 °C. Cette valeur est en très bon accord avec celle que nous avons trouvée par analyse thermique différentielle qui était (394±2)° C.

CONCLUSION SUR LES MESURES THERMODYNAMIQUES

Par des mesures calorimétriques nous avons mesuré la variation d'enthalpie, ΔH_t, de la transformation ainsi que la température de transition. Si nous admettons que pour cette température on est en équilibre, nous pouvons calculer la variation d'entropie liée à la transformation, ΔS_t, et nous avons :

$$\Delta S_t = \frac{\Delta H_t}{T_t} = (2,1\pm0,2) cal.mole^{-1}K^{-1}$$

Des mesures de f.e.m. effectuées à l'aide de piles à électrolyte solide nous ont permis de déterminer la variation d'entropie partielle du nickel, $\Delta\bar{S}_{Ni}$, lors de la

transition $\Delta\bar{S}_{Ni} = (2,3\pm0,1)$ cal.mole^{-1}K^{-1} . Ces deux valeurs peuvent être considérées comme identiques, c'est-à-dire que la passage de la structure rhomboédrique à la structure hexagonale s'effectue uniquement par un réarrangement des atomes de nickel ; la position des atomes de soufre n'est pratiquement pas modifiée dans le réseau cristallin.

V - INFLUENCE DE DIVERS FACTEURS SUR LA TRANSFORMATION

Nous allons examiner successivement l'influence de la non-stoéchiométrie et de la substitution sur la transformation $\alpha \rightleftharpoons \beta$ du monosulfure de nickel.

V_1 - Influence de la non-stoéchiométrie

V_{11} - Influence de la non-stoéchiométrie sur la température de transition.

Pour $Ni_{0,98}S$ nous avons trouvé une température de transition égale à (334±2)° C, alors que cette valeur est de (394±3)° C pour NiS. KULLERUD et YUND[7] trouvent (322±3)° c pour $Ni_{0,971}S$ et (296±4)° c pour $Ni_{0,95}S$. On observe donc une décroissance notable de la température de transition lorsque l'écart à la stoéchiométrie augmente.

V_{12} - Influence de la non-stoéchiométrie sur la vitesse de transformation

La non-stoéchiométrie augmente la stabilité de la phase hexagonale. En effet, des sulfures $Ni_{1-x}S$ préparés à 500 °C, donc possédant la symétrie hexagonale, la conservent nettement plus longtemps que NiS lors de leur vieillissement à 20 °C. Par exemple, sur un échantillon de $\alpha Ni_{0,95}S$ après 3 ans on observe seulement 1 % de forme β, le pourcentage de

transformation est de 30 à 40 % pour αNiS préparé dans les mêmes conditions. Afin de vérifier quantitativement l'influence des écarts de composition sur la vitesse de transformation nous avons effectué le même cycle d'analyse thermique différentielle sur trois sulfures de structure hexagonale à savoir : NiS, $Ni_{0,98}S$ et $Ni_{0,963}S$. Ces sulfures sont placés, à 500 °C, dans le calorimètre et nous avons programmé une descente en température de 10 °C par heure jusqu'à 190 °C, puis nous avons opéré une montée en température, toujours de 10 °C par heure, jusqu'à 500 °C. L'analyse des thermogrammes nous a permis de déterminer le pourcentage de transformation pour les différents sulfures ; nous avons trouvé 90 % pour NiS, 7 % pour $Ni_{0,98}S$ et 0 % pour $Ni_{0,963}S$. On constate que la vitesse de transformation est considérablement ralentie avec l'augmentation de la concentration en lacune de nickel, de même la température de transition décroît avec la croissance de $[V_{Ni}]$.

En conclusion on observe très nettement une stabilisation de la phase hexagonale par la non-stoéchiométrie. Cette stabilisation peut être expliquée par le fait que βNiS ne possède pas de domaine de non-stoéchiométrie et que pour passer de $\alpha Ni_{1-x}S$ à βNiS il faut former une phase supplémentaire NiS_2 ou Ni_3S_4, dont l'énergie de formation est assez élevée $|H_{298}NiS_2 = (-34\pm4)Kcal.mole^{-1}|$ (49) (50)

V_2 - Influence de la substitution

V_{21} - Substitution par le lithium

A l'exception du composé $Li_{0,01}Ni_{0,99}S$, sur tous les sulfures substitués par le lithium de structure α nous n'avons jamais observé la transformation α ——> β, même au bout d'un temps très long de conservation à 20 °C (de 3 à 5 ans).

L'introduction du lithium dans le réseau du monosulfure de nickel stabilise donc la structure hexagonale. Ceci peut être expliqué par le fait que l'introduction du lithium dans le réseau du sulfure crée des lacunes de nickel, comme nous l'avons montré dans le chapitre V lors de l'étude des défauts, et nous avons vu au paragraphe précédent que les lacunes de nickel diminuent considérablement la vitesse de transformation de même que la température de transition.

V_{22} - Substitution par le sélénium

Nous avons déjà vu que l'on peut obtenir des sulfures de nickel substitués par le sélénium de type $NiSe_{1-x}S_{1-x}$, à structure hexagonale de type NiAs. Lors du vieillissement de ces échantillons, à température ambiante, nous observons l'apparition d'une phase β à symétrie rhomboédrique. On observe donc la transformation α ——> β sur les sulfures de nickel substitués par le sélénium.

On pouvait s'attendre à un tel résultat : en effet, d'une part nous avons montré que l'introduction du sélénium dans le réseau du monosulfure de nickel ne crée pas de défaut, et d'autre part J.E. HILLER et W. WEGENER[51] ont mis en évidence l'existence d'une phase γNiSe, possédant une structure rhomboédrique de groupe spatial $R\bar{3}m$ identique à celui de la millerite (βNiS). Nous avons réussi à obtenir des composés ternaires $\beta NiSe_xS_{1-x}$ en portant des composés de type α à 350 °C, durant une semaine.

Nous avons mesuré la variation d'enthalpie de la transformation au calorimètre, pour le composé $NiSe_{0,02}S_{0,98}$ et trouvé un ΔH de (1 500±120) cal.mole^{-1} et une température de transition de (391±2)° C. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour le sulfure de nickel stoéchiométrique. Nous venons de montrer que la substitution du monosulfure de nickel par le lithium stabilise la phase haute température

de ces composés. Nous allons maintenant faire une étude thermodynamique de ce phénomène.

VI - STABILISATION DE LA PHASE HAUTE TEMPERATURE PAR FORMATION D'UNE SOLUTION SOLIDE

VI_1 - Etude thermodynamique théorique

Nous allons examiner le cas où un des constituants d'un composé binaire est partiellement remplacé par un autre élément. C'est le cas par exemple du monosulfure de nickel substitué par le lithium.

Soit 1 l'indice du solvant, 2 celui du soluté, x étant la fraction molaire du soluté. Enfin désignons par α la phase stable à haute température et par β celle stable à basse température.

Sur la figure 30 nous avons représenté les variations de la température de transition en fonction de x.

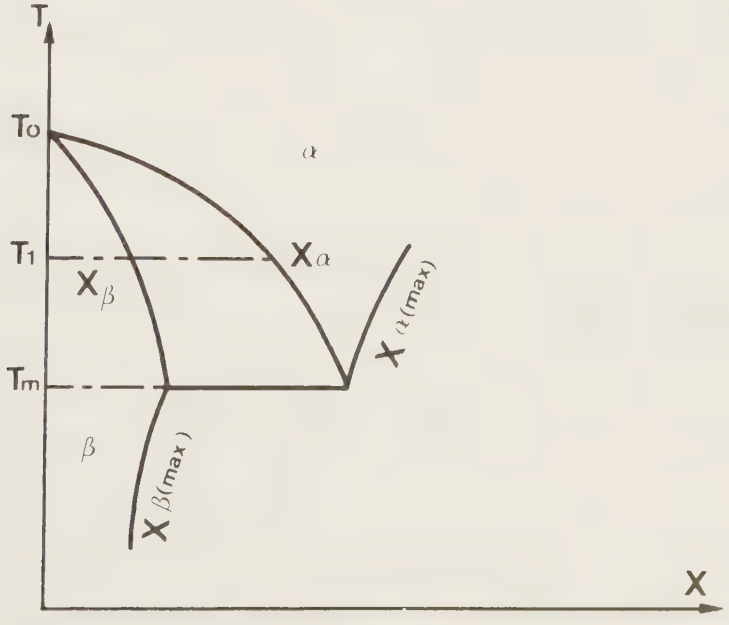


Figure 30

Pour une température T_1 telle que $T_m < T_1 < T_o$ les formes α et β coexistent avec les fractions molaires x_α et x_β pour le soluté.

A l'équilibre, nous avons les relations suivantes pour les potentiels chimiques du solvant et du soluté

$$\mu_1(\alpha) = \mu_1(\beta) \quad \text{et} \quad \mu_2(\alpha) = \mu_2(\beta)$$

Si nous supposons un comportement idéal pour la solution de 2 dans 1, nous avons :

$$\mu_1(\alpha) = h_1^{\varkappa}(\alpha) - T s_1^{\varkappa}(\alpha) + RT \text{ Log } (1-x_\alpha) \quad (1)$$

et

$$\mu_2(\alpha) = h_2^{\varkappa}(\alpha) - T s_2^{\varkappa}(\alpha) + RT \text{ Log } x_\alpha \quad (2)$$

Alors

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta s_1^{\varkappa}}{\Delta h_1^{\varkappa}} - \frac{R\left[\text{Log}(1-x_\alpha) - \text{Log}(1-x_\beta)\right]}{\Delta h_1^{\varkappa}} \quad (3)$$

avec

$$\Delta s_1^{\varkappa} = s_1^{\varkappa}(\alpha) - s_1^{\varkappa}(\beta) \quad \text{et} \quad \Delta h_1^{\varkappa} = h_1^{\varkappa}(\alpha) - h_1^{\varkappa}(\beta)$$

Si nous admettons que les capacités calorifiques des formes α et β sont identiques, dans le domaine de température considéré (cf. loi de Dulong et Petit) alors :

$$\Delta C_{p,1}^{\varkappa} = \frac{\partial \Delta h_1^{\varkappa}}{\partial T} = T \frac{\partial \Delta s_1^{\varkappa}}{\partial T}$$

avec

$$\Delta C_{p,1}^{\varkappa} = C_{p,1}(\alpha) - C_{p,1}(\beta)$$

cela implique que $\Delta h_1^{\varkappa}$ et $\Delta s_1^{\varkappa}$ sont indépendants de la température.

Nous pouvons alors écrire :

$$\frac{1}{T_o} = \frac{\Delta s_1^{\varkappa}}{\Delta h_1^{\varkappa}} \quad (4)$$

la substitution dans l'équation (3) nous donne :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} = -\frac{R}{\Delta h_1}\left[\text{Log } (1-x_\alpha) - \text{Log } (1-x_\beta)\right] \quad (5)$$

Lorsque $x_\alpha << 1$ et $x_\beta << 1$, l'équation (5) peut être écrite :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} = - \frac{R}{\Delta h_1^*} (x_\alpha - x_\beta) \qquad (6)$$

à partir de l'équation (2) et de son expression pour $\mu_2(\beta)$ nous avons :

$$\text{Log } x_\alpha - \text{Log } x_\beta = - \frac{\Delta h_2^*}{RT} + \frac{\Delta s_2^*}{R} \qquad (7)$$

en posant

$$\Delta s_2^* = s_2^*(\alpha) - s_2^*(\beta)$$
$$\Delta h_2^* = h_2^*(\alpha) - h_2^*(\beta)$$
$$\Delta \mu_2^* = \mu_2^*(\alpha) - \mu_2^*(\beta)$$

alors,

$$\Delta \mu_2^* = \Delta h_2^* - T \Delta s_2^*$$

et nous avons :

$$\frac{x_\alpha}{x_\beta} = \exp\left(\frac{-\Delta \mu_2^*}{RT}\right) \qquad (8)$$

Par substitution dans (6) nous trouvons :

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} = \frac{R x_\alpha}{\Delta h_1^*} \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta \mu_2^*}{RT}\right)\right] \qquad (9)$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} = \frac{R x_\beta}{\Delta h_1^*} \left[\exp\left(\frac{-\Delta \mu_2^*}{RT}\right) - 1\right] \qquad (10)$$

Ces deux équations déterminent les fractions molaires x_α et x_β, en équilibre à la température T. La valeur du rapport $\frac{x_\alpha}{x_\beta}$ dans l'équation (8) peut être déterminé à partir des solubilités maximales $x_{max}(\alpha)$ et $x_{max}(\beta)$ du soluté 2, à la température T. Ces solutions saturées sont supposées être en équilibre avec une phase γ, qui peut être le soluté pur. La seule température où les solutions saturées α et β ainsi que la phase γ sont en équilibre est T_m.

Alors,

$$RT_m \text{ Log } x_{max}(\alpha) = \mu_2^{\bullet}(\gamma) - \mu_2^{\bullet}(\alpha)$$

$$RT_m \text{ Log } x_{max}(\beta) = \mu_2^{\bullet}(\gamma) - \mu_2^{\bullet}(\beta)$$

ce qui donne :

$$\frac{x_{max}(\alpha)}{x_{max}(\beta)} = \exp\left(\frac{-\Delta\mu_2^{\bullet}}{RT_m}\right)$$

par extrapolation il est cependant possible d'estimer $x_{max}(\beta)$ pour $T > T_m$ ou $x_{max}(\alpha)$ pour $T < T_m$

et nous avons généralement :

$$\frac{x_{max}(\alpha)}{x_{max}(\beta)} = \exp\left(\frac{-\Delta\mu_2^{\bullet}}{RT}\right) \qquad (11)$$

En refroidissant une solution solide de forme α contenant une fraction moalire x du soluté 2, le domaine biphasé est atteint pour la température T_α. En substituant T_α dans l'équation (9) nous trouvons :

$$\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_o} = \frac{Rx}{\Delta h_1^{\bullet}}\left[1 - \exp\left(\frac{\Delta\mu_2^{\bullet}}{RT_\alpha}\right)\right] \qquad (12)$$

en refroidissant davantage nous trouvons une phase homogène pour une température T_β si $x \leqslant x_{max}(\beta)$ à T_m. En substituant T_β dans 10 nous avons :

$$\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T_o} = \frac{Rx}{\Delta h_1^{\bullet}}\left[\exp\left(\frac{-\Delta\mu_2^{\bullet}}{RT_\beta}\right) - 1\right] \qquad (13)$$

Considérons maintenant les équations (11), (12)et (13) comme des cas particuliers

1° si $x_{max}(\alpha) \gg x_{max}(\beta)$, $\exp\left(\frac{-\Delta\mu_2^{\bullet}}{RT}\right)$ sera petit

vis à vis de 1 et l'équation (12) se simplifie

$$\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_o} = \frac{Rx}{\Delta h_1^{\varkappa}} \qquad (14)$$

Dans ce cas, si $\Delta h_1^{\varkappa}$ n'est pas trop grand T_α est inférieur à T_o et la forme haute température est stabilisée par le soluté 2

$$2°\ x_{max}(\beta) \gg x_{max}(\alpha)$$

L'équation (13) devient

$$\frac{1}{T_\beta} - \frac{1}{T} = \frac{-Rx}{\Delta h_1^{\varkappa}}$$

D'où $T_\beta > T_o$ la phase basse température est stabilisée par la solution solide.

$$3°\ \text{Si}\ x_{max}(\beta) \simeq x_{max}(\alpha)$$

$\exp(\frac{-\Delta\mu_2^{\varkappa}}{RT})$ est voisin de 1, alors T_β et T_o sont du même ordre de grandeur. Il n'ya a pas de stabilisation des phases haute et basse température, c'est le cas de $Ni(S_{1-x}Se_x)$.

VI_2 - Confrontation avec l'expérience

Dans le cas des composés $Li_xNi_{1-x}S$ nous avons vu que $x_{max}(\alpha) >> x_{max}(\beta)$, et que la phase haute température est stabilisée par la substitution du lithium. Nous allons chercher maintenant quelle est la valeur maximale de x pour laquelle on peut observer une transformation à la température ambiante de 20 °C. En utilisant la relation (14) nous avons :

$$x = (\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_o})\ \frac{\Delta h_1^{\varkappa}}{R}$$

avec T_α = 293 K T_o = 669 K et Δh_1^* = 15,5 cal g^{-1} nous trouvons x = 0,015 ce qui concorde bien avec nos conclusions précédentes. En effet, nous avons observé une transforamtion $\alpha \longrightarrow \beta$ uniquement sur le composé $Li_{0,01}Ni_{0,99}S$ et non sur le composé $Li_{0,02}Ni_{0,98}S$ et sur ceux plus riches en lithium.

Il en est de même lors de la transition rhomboédrique cubique faces centrées de Ni_3Se_2. Cette transformation, suivant les conditions de chauffage peut se faire par l'intermédiaire d'une phase métastable tétragonale. A.L.N. STEVELS[52] a montré que cette phase tétragonale peut être stabilisée par substitution de cobalt ou de fer au nickel.

VII - ETUDE CALORIMETRIQUE DE LA TRANSITION $\alpha \rightleftharpoons \beta$ DE Ni_7S_6

Lors de l'examen du diagramme de phase du binaire nickel soufre, nous avons vu que le monosulfure de nickel NiS est en équilibre du côté riche en nickel avec le sulfure Ni_7S_6.

Ce sulfure possède également deux structures cristallines :

- une structure basse température orthorhombique, c'est la forme β
- une structure haute température, c'est la forme α.

Nous avons préparé du βNi_7S_6 par la synthèse directe à partir des éléments sous vide à 350 °C. L'analyse du diagramme de rayons X obtenu avec ce composé nous a permis de retrouver les raies de diffraction indiquées par KELLERUD et YUND[7].

En chauffant du βNi_7S_6 à 500 °C nous avons obtenu du αNi_7S_6, le diagramme de rayons X concordant avec celui décrit par les auteurs précédents.

A l'aide d'un calorimètre et en utilisant la même méthode expérimentale que pour les monosulfures de nickel, nous avons déterminé la température de la transition $\beta Ni_7S_6 \longrightarrow \alpha Ni_7S_6$ ainsi que la variation d'enthalpie liée à la transformation.

Nous avons trouvé une température de transition de (400±2)° C, KELLURUD et YUND[7] indiquent une température de transition comprise entre 399 et 401 °C, l'accord est donc excellent.

Pour la variation d'enthalpie liée à la transformation nous avons trouvé (2 330±170)cal.mole^{-1}.

C O N C L U S I O N

Les études cristallographiques, des chalcogénures ternaires des métaux de transition et des ternaires en général, se développent actuellement notamment sous l'impulsion des minéralogistes, car de nombreux minerais naturels se présentent sous forme de composés ternaires. Par exemple, on sait l'importance des sulfures de nickel dans la métallurgie du nickel ; les minerais les plus répandus contenant des sulfures de nickel sont la pyrite (FeS_2), la pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$), la chalcopyrite (Cu Fe S_2), la pentlandite $\left[(FeNi)_9S_8\right]$, l'awaruite (Ni_3Fe), la bravoite $(Fe,Ni)S_2$ et la violarite Ni_2FeS_4. Tous ces minerais à part la chalcopyrite appartiennent au système fer - nickel - soufre, on voit donc l'importance d'une étude systématique des phases de ce système ternaire. Cette étude a d'ailleurs été entreprise par O. LUNDQVIST [9].

Citons parmi les études récentes effectuées dans cette optique les systèmes cuivre - soufre - tellure [57], cuivre - sélénium - tellure [58] et nickel - antimoine - soufre [59].

Nous avons entrepris une étude plus fondamentale de la phase hexagonale de type NiAs dans les ternaires nickel-lithium - soufre et nickel - sélénium - soufre.

L'étude de l'introduction du lithium dans le réseau hôte du monosulfure de nickel, à l'aide de mesures cristallographiques, nous a permis d'observer un élargissement considérable du domaine de stabilité de la phase hexagonale. En effet, alors que pour le monosulfure de nickel la phase non-

stoéchiométrique s'étend de NiS à $Ni_{0,943}S$, pour les composés $Li_xNi_{1-x}S$ la phase hexagonale est comprise entre NiS et $Li_{0,143}Ni_{0,857}S$. En généralisant les résultats obtenus avec les composés $Li_xNi_{1-x}S$ nous avons déterminé, à 540 °C, le domaine de stabilité de la phase hexagonale de type NiAs dans le diagramme ternaire nickel-lithium-soufre.

Après avoir étudié l'introduction d'un métal, le lithium dans le réseau du monosulfure de nickel toujours à l'aide de mesures cristallographiques nous avons examiné la substitution du soufre par un non métal, le sélénium, et nous avons trouvé une solution solide continue,à structure hexagonale,entre $NiS_{1,02}$ et $NiSe_{1,02}$. Ceci semble être un phénomène général dans les chalcogénures des métaux de transition à structure NiAs.

Nous avions déjà observé une solution solide continue entre $Ni_{1-x}Te$ et $Co_{1-x}Te$ [54]. Il en est de même dans les systèmes fer-nickel-sélénium [55], nickel-sélénium-tellure[40], cobalt-nickel-sélénium [56], fer-nickel-soufre [9].

Après avoir déterminé les domaines de stabilité de la phase hexagonale de type NiAs,nous avons entrepris, à l'aide de mesures de masses volumiques, une étude des défauts dans ces ternaires. Nous avons montré :

1°) qu'il y a une substitution du nickel par le lithium dans les composés de type Li_xNi_yS à structure hexagonale ;

2°) que pour les sulfures de type $Li_xNi_{1-x}S$,

l'introduction d'un atome de lithium, dans le réseau du monosulfure de nickel sur un site nickel, crée 0,6 lacune métallique, tout en conservant les défauts d'origine du sulfure de départ. Ce résultat est analogue à celui que nous avions trouvé pour les ternaires $Ni_{1-x}Co_xTe$ avec $0 < x < 0,21$ [54] ;

3°) que dans le diagramme ternaire nickel-lithium-soufre la limite de la phase hexagonale, du côté riche en nickel, correspond au remplissage des lacunes métalliques.

Par contre pour les composés $Ni\ (S_{1-x}Se_x)_{1,02}$ il y a effectivement substitution du soufre par le sélénium, cette substitution ne créant pas de défaut supplémentaire.

Des mesures de susceptibilité magnétique, effectuées sur les sulfures de nickel substitués par le lithium, nous ont permis de confirmer les limites de phase déjà déterminées et nous ont montré que le lithium ne modifie pas le caractère non ionique de la liaison métal-soufre.

Dans la dernière partie de notre travail nous avons étudié la transformation $\beta NiS \rightleftharpoons \alpha NiS$. Tout d'abord nous avons mis au point une méthode de préparation de βNiS par synthèse directe.

A l'aide d'un calorimètre haute température et de piles solides, nous avons déterminé les caractéristiques thermodynamiques de cette transformation de phase. Nous avons trouvé une variation d'enthalpie liée à la transition de : (1400 ± 110) cal. $mole^{-1}$ et une température de transition de : (394 ± 2)°C. Nous avons montré qu'il s'agit d'une

transformation du 1er ordre : le passage de la phase rhombo-édrique à la phase hexagonale s'effectue par un réarrangement des atomes de nickel, la position des atomes de soufre n'étant pas modifiée dans le réseau.

Enfin, nous avons examiné l'influence de la non-stoéchiométrie et de la substitution sur cette transformation et nous sommes arrivés aux conclusions suivantes :

1° - la vitesse de transformation et la température de transition diminuent lorsque la concentration des lacunes de nickel augmente.

2° - le lithium stabilise la phase haute température (α) ; par contre le sélénium n'a aucune influence sur la transformation.

Vu et permis d'imprimer
Marseille, le 4 mars 1972
Le Président
de l'Université de Provence
F. BOREL

REFERENCES

(1) KURNAKOW ; *Z. Anorg. Chem.*, 88, 109 (1914)

(2) G. HAGG, I. SUCKSDORFF ; *Z. Phys. Chem. B*, 22, 444, (1933).

(3) W. BARLOW ; *Nature*, 29, 186, 205, 404 (1883).

(4) S.F. BARTRAM ; *Thèse Rutgers University* (1958).

(5) M. SCHONBERG ; *Acta. Met.*, 2; 427 (1954).

(6) O. CARLSSON, G. HAGG ; *Z. Krist.*, A 83, 308 (1932)

(7) G. KULLERUD, R.A. YUND ; *J. Petrol.*, 3, 126-175 (1962).

(8) F.A. SHUNK ; *Constitution of Binary Alloys, second supplement Mc Graw Hill*, (1969).

(9) O. LUNDQVIST ; *Archiv Kemi. Mineral Geol.*, 24 A, n° 21, 1, 24 A, n° 22, 1, et 24 A, n° 23, 1, (1947).

(10) D.D. KLEMM ; *Neues, Johl. Mineral Monatsh*, 2, 32 (1962)

(11) N. ALSEN ; *Geol. Fören. Stockch. Förh.*, 45,606 (1923), *Geol. Fören. Stockch. Förh.*, 47, 19 (1925).

(12) M. LAFFITTE, J. BENARD ; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 242, 518 (1956);

(13) M. LAFFITTE ; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 243, 58 (1956).

(14) E.J.W. WERWEY, P.W. HAAIJMAN, F.C. ROMEIJN, G.W. Van OOSERHOUT ; *Philips Res. Rep.*, 8, 173 (1950).

(15) W.D. JOHNSTON, R.R. HEIKES, D. SESTRICH ; *J. Phys. Chem. Solids*, 7, 1 (1958).

(16) W.D. JOHNSTON, R.R. HEIKES ; *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 3255, (1958).

(17) W.D. JOHNSTON, R.R. HEIKES ; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5904, (1958).

(18) A.J. PANSON, W.D. JOHNSTON ; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 705 (1964).

(19) L. PAULING ; *The nature of the Chemical Bond, 3em edition, Cronell University Press* (1967).

(20) D.D. KLEMM ; *News Jh. Min. Mh.*, 2, 32 (1962).

(21) E. ZINTL, A. HARDER, B. DAUTH ; *Z. Elektrochem.*, 40, 588, (1934).

(22) Y. JEANNIN ; *Thèse Paris*, (1962).

(23) M. LAFFITTE ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 163 (1962).

(24) M. LAFFITTE, J. REY ; *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 277, (1966).

(25) J. REY, M. LAFFITTE ; *Acta Cristallogr.*, 21, 686 (1966).

(26) M. LAFFITTE ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1211 (1959).

(27) A. PACAULT, B. LEMANCEAU, J. JOUSSOT-DUBIEN ; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 237, 1156 (1953).

(28) A. PACAULT, B. LEMANCEAU, J. JOUSSOT-DUBIEN ; *J. Chim. Phys.*, 54, 198 (1956).

(29) R. BENOIT ; *J. Chim. Phys.*, 52, 119 (1955).

(30) J.T. SPARKS, T. KOMOTO ; *Rev. Mod. Physics*, 40, 752, (1968).

(31) J.T. SPARKS, T. KOMOTO ; *J. Appl. Phys.*, 38, 715 (1968).

(32) F. GRØNVOLD, E. JACOBSEN ; *Acta Chem. Scand.*, 10, 1440, (1956).

(33) F. GRØNVOLD, R. MØLLERUD, E. RØST ; *Acta Chem. Scand.*, 20, 1937 (1966).

(34) J.V. CORDONNIER, J. REY, M. LAFFITTE ; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 271, 53 (1970).

(35) J. REY, M. LAFFITTE ; *J. Chim. Phys.*, 66, 472 (1969).

(36) F.A. KROGER ; *Chemistry of imperfect crystals*, Interscience, New York (1964).

(37) H.J. VINK, *Summer Scholl Enrico Fermi*, XXII p. 68, Academic Press, New York (1963).

(38) F.A. KROGER, F.H. STIELTJES, H.J. VINK ; *Philips Res. Rep.*, 14, 557 (1959).

(39) W. VAN GOOL ; *J. Phys. Chem. Solids*, 27, 581 (1966).

(40) E. RØST, E. VESTERJO ; *Acta Chem. Scand.*, 22, 2118 (1968).

(41) V.G. KUZNECOV, A.A. ELISEEV, Z.S. SPAK, K.K. PALKINA, M.A. SOKOLOVA, A.V. DMITRIEV ; *Proc. 4th All-Union Conf. on Semiconductor Materials*, p. 128 New York (1961).

(42) E. CALVET, H. PRAT ; *Microcalorimétrie, Applications physico-chimiques et biologiques*, Paris, Masson (1956).

(43) E. CALVET, H. PRAT ; *Récents progrès en microcalorimétrie*, Paris, Dunod (1958).

(44) J.P. BROS ; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2582 (1966).

(45) R. BEJA ; *Thèse*, Marseille (1969).

(46) M. LAFFITTE, *Thèse*, Paris (1958).

(47) W. BILTZ, K. MEISEL, A. VOIGT, F. WEIBKE, P. EHRLICH ; *Z. für Anorg. und Allgeneine Chemie*, 228, 275 (1936).

(48) M. LAFFITTE, O. CERCLIER ; *High temperatures-high pressures*, 1, 449 (1969).

(49) A. SCHEINEIDER, E.K. STOLL ; *Z. Electrochem.*, 47, 527, (1941).

(50) A. SCHEINEIDER, H. SCHMID ; *Z. Electrochem.*, 48, 267, (1942).

(51) J.E. HILLER, W. WEGENER ; *N. Jh. Miner. Abh.*, 94, 1147, (1960).

(52) A.L.N. STEVELS ; *Philips Res. Rep. suppl. n° 9* (1969).

(53) K. HAUGSTEN, E. RØST, *Acta Chem. Scand.*, 23, 3599 (1969).

(54) A. BOZZOLO, J. REY, M. LAFFITTE ; *J. Chim. Phys.*, 67, 655 (1970)

(55) E. RØST, K. HAUGSTEN ; *Acta Chem. Scand.*, 23, 388 (1969).

(56) H. HARALDSEN, R. MØLLERUD, E. RØST ; *Acta Chem. Scand.*, 21, 1727 (1967).

(57) R. MEDECIS, G. GIASSON ; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272, 1848 série C (1971).

(58) R. MEDECIS, G. GIASSON ; *C.R. Acad. Sci. Paris*, 272, 513 série D (1971).

(59) K.L. WILLIAMS, G. KULLERUD ; *Year Book Carnegie Institution*, 270 (1969).

(60) V.G. KUZNECOV, A.A. ELISEEV ; *Z. Stukt. Khim.*, 2, 578 (1961).

(61) T. ROSENQVIST ; *J. Iron Stell Inst.*, 176, 37 (1954).